

共振増強液滴ラマン分光法による アルコール分子の動的界面吸着過程の観測

(学習院大学 自然科学研究科) ○木原靖人, 浅見祐也, 河野淳也

Adsorption dynamics of alcohol molecules onto air/water interface
of liquid droplet observed by cavity enhanced Raman spectroscopy
(Gakushuin Univ.) ○Yasuhito Kihara, Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

【序論】アルコールは分子内に親水基と疎水基を持つため、水溶液の気液界面に対して親水基を液相側、親水基を気相側へ向けて吸着する。この界面の状態はアルコール分子の吸着に伴って時間と共に変化すると推測されるが、この時の動的な構造変化に関しては十分な理解が為されていない。これまで界面への分子の吸着過程を解明する手法として、二次の非線形光学過程を利用した和周波発生分光法[1]が用いられてきたが、液滴ではこれに代わる手法として共振増強液滴ラマン分光法が利用できる。共振増強液滴ラマン分光法とは、微小液滴にレーザーを照射すると液滴界面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が増強されることを利用した分光法である。このことから同法によって、液滴界面の構造変化を観測することができると考えられる。本研究ではこの手法を用いて、アルコール分子が界面吸着する際の動的な挙動と、その濃度依存性を測定した。

【実験】図1に実験装置の概略図を示す。液滴ノズルから生成された直径 70 μm の液滴にパルスレーザー(532 nm, 6.0 mJ/pulse)を照射した。本研究では、Nd:YAG レーザーの二倍波を入射光として用いた。得られたラマン散乱光をレンズで集光し分光器に導入した。その際、レイリー散乱光はカラーフィルター(HOYA, R59)を用いて除去した。検出器には CCD カメラを用い、レーザーパルスごとにラマンスペクトルを測定した。液滴生成とレーザーのタイミング調整は遅延信号発生器(Stanford,DG645)を用いて行った。本研究では、試料としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの水溶液を用いて、これらの液滴界面吸着過程をラマン信号の経時変化として観測した。

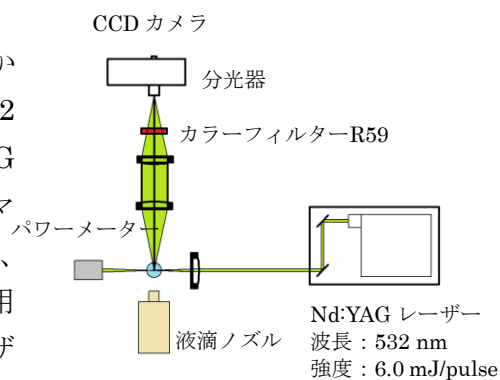


図 1. 実験装置の概略図.

【結果】液滴生成から 9 ms 後の 20 %メタノール水溶液の共振増強液滴ラマンスペクトルを図 2 に示す。ラマンシフト 3200~3500 cm^{-1} のバンドと 2920~2960 cm^{-1} のバンドはそれぞれ OH 伸縮振動と CH 伸縮振動に帰属できる。ラマンスペクトルは液滴共振増強の効果によって離散的になっている。液滴生成からレーザーを照射するまでの時間(経過時間)を変えていき、CH バンドと OH バンドの面積強度比(CH/OH)の 100 ショットの平均値を算出した。

CH バンドの強度はアルコール分子、OH バンドの強度は水分子に依存するため、CH/OH は、液滴界面におけるアルコール分子の存在比を示す指標となる。図 3 に濃度 15 % v/v のメタノール水溶液、エタノール水溶液、1-プロパノール水溶液、2-プロパノール水溶液から得られた CH/OH の経過時間依存性を示す。メタノール、エタノールでは 9 ms、プロパノールでは 12 ms 付近にピークを示し、その後は、いずれの試料も急激に減少した。

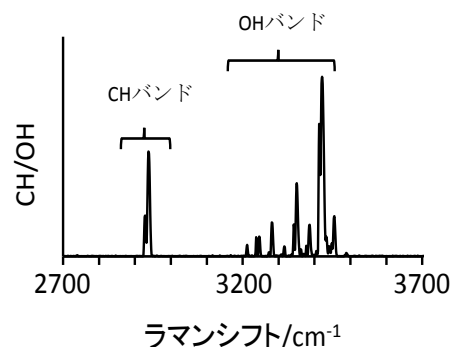


図 2. 生成から 9 ms 後の濃度 20 % v/v メタノール水溶液の共振増強液滴ラマンスペクトル。

【考察】図 3 の矢印で示したように、CH/OH が経過時間に対して増加しているのは、アルコール分子が液滴界面へ吸着し、液滴界面でのアルコール分子の存在比が増加したためだと考えられる。また、試料ごとに増加の傾向を見ると、炭素鎖が長いほど増加の仕方が緩やかである。これは、炭素鎖が長いほど疎水性が増すことにより、アルコール分子の液滴界面への移動度が増加し、界面への吸着がより早くなるためだと考えられる。また、1-プロパノールでは 6 ms 付近、2-プロパノールでは 9 ms 付近からわずかな CH/OH の増加が観測されている。このことは、炭素鎖の違いによる界面吸着の動的挙動への影響を示していると考えられる。一方、CH/OH が経過時間に対して減少しているのは、液滴界面へ吸着したアルコール分子の蒸発によって、液滴界面でのアルコール分子の存在比が減少したためだと考えられる。既に、同様の研究でメタノール水溶液の液滴表面からは、メタノールが急速に蒸発することが報告されている。[2] 一方、本研究において観測された CH/OH は、炭素鎖長によらず 1 ms 以内に減少した。このことから、蒸発過程にはアルコールの炭素鎖長による差異は生じないことが示唆される。本発表ではアルコール濃度依存性も含めて詳細な議論を行う予定である。

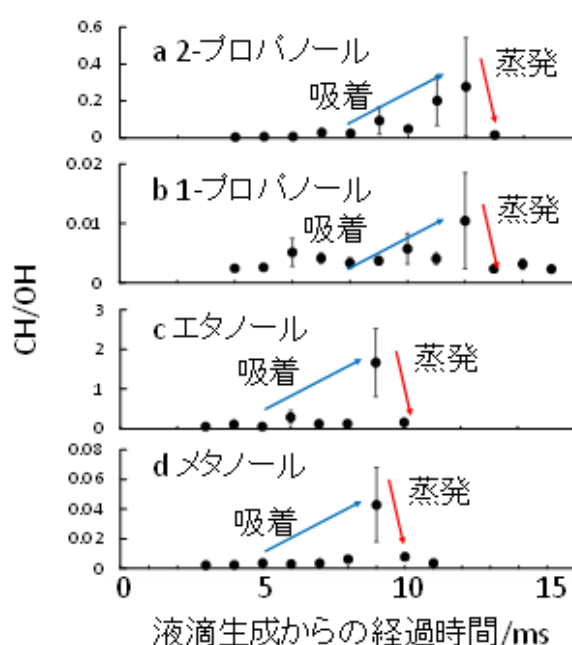


図 3. アルコールの液滴界面濃度時間依存性. a:2-プロパノール水溶液, b:1-プロパノール水溶液, c:エタノール水溶液, d:メタノール水溶液.濃度はいずれも濃度 15 % v/v に調整した。

【文献】[1] Joon Hee Jang, Francis Lydiatt, Rob Lindsay, and Steven Baldelli, *J. Phys. Chem. A* 2013, **117**, 6288-6302. [2] H.-B. Lin and A. J. Campillo, *Opt. Lett.* 1995, **20**, 1589-1592.

2P062

銀クラスター正イオン (8–35 量体) 光吸収スペクトル測定： スペクトル形状のサイズ・温度依存性

(九大院・理)○清村侑矢, 飛田健一朗, 伊藤智憲, 荒川雅, 寺寄亨

Optical absorption spectra of silver cluster cations up to 35 atoms: size and temperature dependence of spectral profiles

(Kyushu Univ.)○Yuya Kiyomura, Kenichiro Tobita, Tomonori Ito, Masashi Arakawa, and Akira Terasaki

【序】金属粒子の光吸収スペクトルは、そのサイズに依存して顕著に変化する。金属原子では、原子軌道間の遷移に由来する鋭い吸収ピークが観測される。一方で、金属ナノ粒子では、電子の集団励起による表面プラズモン共鳴に由来する幅広いピークが観測される。したがって、電子の個別励起から集団励起への光学過程の変化が、原子が数個から数百個のクラスター領域で起こると考えられる。このような電子の励起挙動の変化を解明するため、銀クラスター正イオン (Ag_N^+) の光解離分光および光閉じ込め分光[1]に取り組んでいる。

【実験】実験装置を図 1 に示す。マグネトロンスパッタ法で生成した Ag_N^+ を四重極質量選別器でサイズ選別し、八極子イオンガイドで温度可変 (100–300 K) の線形イオントラップに導いた。トラップ内で約 0.5 秒間捕捉し、クラスターがバッファ He ガスと熱平衡に達した後、レーザー光を照射した。レーザー照射によるクラスターイオンの減少量から、光解離断面積を評価した。波長を変えながらこれらの操作を繰り返し、光解離スペクトルを得た。光閉じ込め分光では、装置内に共振器ミラーを設置し、同様の方法でクラスターをトラップ後、レーザーを照射し光電子増倍管で共振器からの出力信号光の強度波形を測定した。クラスターがある場合とない場合の信号光の減衰時定数 τ の変化から吸収断面積を評価した。この方法で、光解離に依らずに、クラスターの光吸収断面積を直接評価した。光源には、エキシマーレーザー (XeCl) 励起色素レーザー (Rhodamine 640, 610, 590) の第二高調波紫外光 (波長: 285–335 nm、光子エネルギー: 3.7–4.3 eV) を用いた。

【結果と考察】

(i) 2 光子吸収の発現

図 2 に、310 nm (4.0 eV) のレーザー光照射時の解離収率と光強度との関係を示す。グラフの傾きから、 $N \leq 14$ では解離が 1 光子吸収過程であり、 $N \geq 15$ では 2 光子吸収過程であることが示された。これは、サイズの増加に伴って、吸収された光子エネルギーがより多数の振動

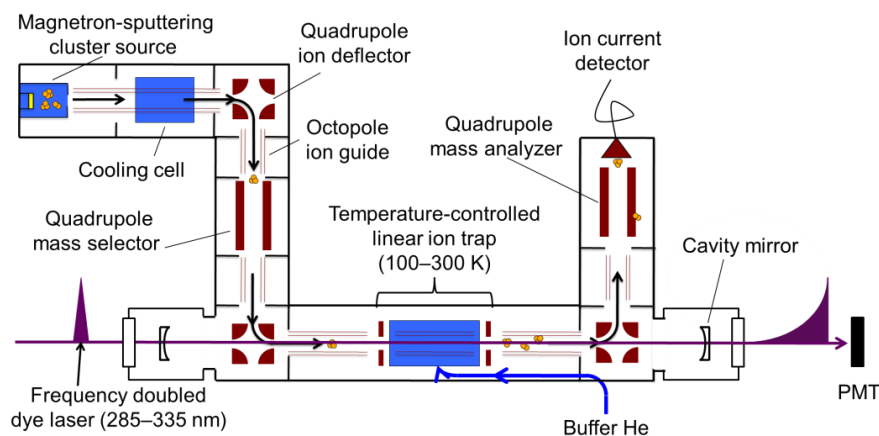


図 1. 実験装置概略図

モードに再分配される結果、1 光子吸収では観測時間内に解離に至らなくなるためと考えられる。RRK 理論に基づき 1 光子吸収の後に解離に要する時間を計算すると、 $N \geq 15$ では10 ms 以上と見積もられた。実際には、バッファ He ガスとの衝突による冷却効果もあり、大きなサイズでは 2 光子吸収解離が発現した。

(ii) スペクトルの評価

図 3 に、室温 (300 K) および低温 (100 K) での光解離スペクトルをそれぞれ●, ▲で示す。 $N \leq 14$ のサイズでは、解離収率を光子数で規格化したもの、 $N \geq 15$ のサイズでは、解離収率を光子数の 2 乗で規格化したものをプロットした(図の左の軸)。1 光子解離では、光吸収後に確実に解離が起きたため、これは光解離断面積に相当する。2 光子解離では吸収断面積を評価できないため、光閉じ込め分光を行ってそれを評価した。12, 20, 25 量体について行った光閉じ込め分光の結果を、合わせて図 3 に□で示す。ここでは、時定数の変化を Ag_N^+ の数密度で規格化して算出した光吸収断面積をプロットした(図の右の軸)。 $N \leq 14$ では、光解離と光閉じ込め法で断面積が一致し、これらのサイズでは光解離スペクトルを光吸収スペクトルとみなせる。 $N \geq 15$ では、光閉じ込め法ではスペクトルの測定領域が狭い範囲に限定されたが、光閉じ込め法で測定したスペクトルの一部と 2 光子解離のスペクトルが一致したため、断面積は光閉じ込め法、スペクトルの形状は 2 光子解離で評価し解析を行った。

(iii) 光吸収の起源

スペクトルの形状に着目すると、 $N \leq 14$ では、複数の吸収ピークからなる構造に富んだスペクトルが観測された。低温でピークが鋭くなり、中心波長が高エネルギー側へシフトしたことから、分子軌道間の遷移に由来する吸収と結論した。一方で、 $N \geq 15$ では $N \geq 25$ で、吸収の中心波長が約 4.0 eV、線幅が約 0.3 eV の、ほぼ同一の形状になることが見出された。また、 $N \geq 25$ では、低温でもスペクトルに変化がなかった。これらのスペクトル形状と吸収断面積から、各サイズの 1 原子あたりの振動子強度を求めた結果、9, 12 量体では 0.1 程度であったが、 $N \geq 25$ では 0.2 – 0.3 で、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴の振動子強度と同程度の値が得られた。

以上のように、小さいサイズで見られたサイズ・温度に依存するスペクトルは、サイズの増加とともにサイズ依存性が次第に失われた。特に $N \geq 25$ では類似のスペクトル形状となり、線幅と振動子強度は、表面プラズモン共鳴と同程度の値となった。このように、 $N \geq 25$ での 4.0 eV の吸収を、個別励起から電子の集団励起への過渡状態に特徴的な電子遷移と考えて注目している。

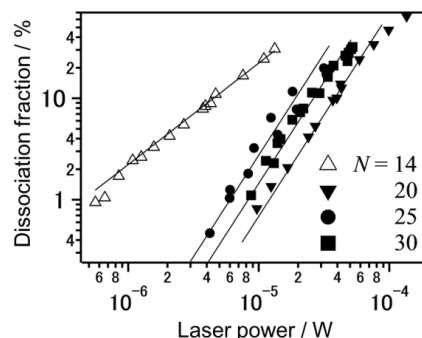


図 2. 解離収率とレーザー光強度の関係

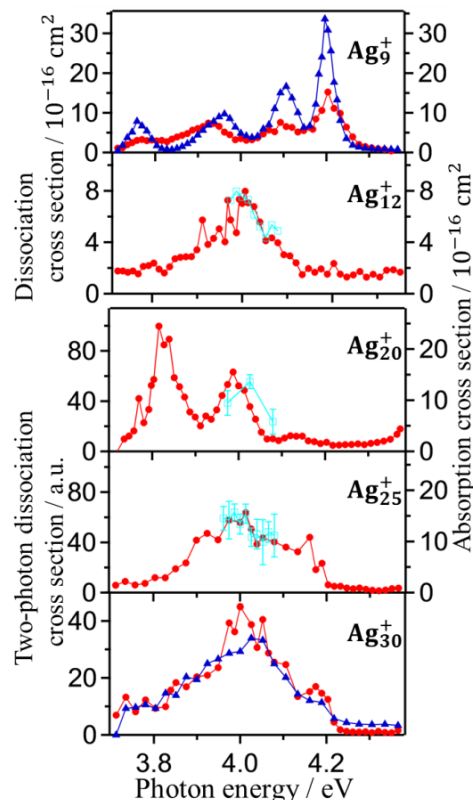


図 3. Ag_N^+ の電子スペクトル
光解離スペクトル (●: 300 K, ▲: 100 K)
[$N = 20, 25, 30$ は 2 光子解離]と光閉じ込め法
で測定した吸収断面積 (□: 300 K)

2P063

イオン移動度質量分析法を用いた アルカリハライドクラスターイオンの幾何構造に関する研究

(東北大院理) ○高橋 亨, 中野 元善, 大下 慶次郎, 美齊津 文典

Structures of alkali halide cluster ions
studied by ion mobility mass spectrometry

(Graduate School of Science, Tohoku University)

○Tohru Takahashi, Motoyoshi Nakano, Keijiro Ohshimo, and Fuminori Misaizu

【序】イオン結晶であるアルカリハライドクラスターは、過去数十年にわたって実験的・理論的研究が行われてきた[1]。その結果、岩塩型結晶構造の一部である直方体を形成することによって、安定な魔法数を生じることが質量分析から明らかとなった。例えば、NaFクラスターは Na^+ 正イオンと F^- 負イオンから構成され、一価クラスター正イオン $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ の場合、 $n = 14, 23, 38$ において各辺の原子数がそれぞれ $3 \times 3 \times 3, 3 \times 3 \times 5, 3 \times 5 \times 5$ からなる直方体構造をとり、他のクラスターサイズよりも安定に存在する。さらに、任意のサイズのクラスターの幾何構造を系統的に明らかに出来れば、イオン結晶の成長過程、溶解過程やその他の分子との反応過程を原子レベルで議論することが可能となる。本研究では、イオン移動度質量分析法を用いて $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+, \text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) クラスターイオン ($n = 2-14$) の衝突断面積 Ω を求め、理論計算で求められた断面積と比較することによって、サイズごとの構造を考察するとともに、その増加に伴う構造変化を議論した。さらに、ハロゲン原子負イオンの半径の違いによる幾何構造の変化についても考察した。

【実験と解析】レーザー蒸発法によって生成したNaのプラズマと、パルスバルブから噴射した SF_6 / He あるいは $\text{CH}_3\text{I} / \text{He}$ 混合ガスとの反応によって一価正負イオン $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+, \text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$)を生成した。これをパルス電場によってドリフトセルに導入した。このセルは180 Kまで冷却が可能であり、本研究では冷却条件下で実験を行った。このセルは差動排気されたチャンバー内に設置されており、内部には0.8 TorrのHeが導入されている。また、入口から出口にかけて静電場(約10 V/cm)を印加しており、イオンを下流へと導くように設定されている。セルに入射されたイオンは、静電場による加速と、緩衝気体のHeとの衝突による減速を繰り返し、一定の速度となってセルを抜け出していく。その後、イオンは飛行時間質量分析計の加速領域に到達する。この加速領域で第二のパルス電場を印加してイオンを加速させ、反射型質量分析計で質量選別して観測した。各イオンがセルを通過するために要する時間は、イオンとHeとの衝突断面積が大きいほど長くなる。したがって、二つのパルス電場の時間差(到達時間)をある値に設定して飛行時間質量スペクトルを観測すると、特定の断面積のイオンのみが観測されることになる。本実験では、到達時間を変化させながら飛行時間質量スペクトルを次々に測定することによって、到達時間(衝突断面積)-飛行時間(質量)二次元図を得た。さらに、二次元図から各クラスターイオンの衝突断面積を実験的に決定した。また、密度汎関数法(NaF:M06-2X/avg-cc-pVDZ, NaI:B3LYP/6-311G*)によって各クラスターイオンの構造最適化計算により幾何構造を求め、イオン移動度解析プログラムMOBCAL[2]を用いて理論断面積を算出した。NaFクラスター正負イオンの移動度解析では、イオンとHeとの間の既知の相互作用ポテンシャルを用いて衝突断面積を求め、NaIではイオンの幾何構造を様々な方向から射影して衝突断面積の計算を行った。

【結果と考察】 図 1 に実験で得られた $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の飛行時間質量スペクトルを示す。各到達時間で得られた飛行時間質量スペクトルを全て足し合わせて図 1 の質量スペクトルを得た。隣接するサイズに比べて強度が大きい魔法数 $n = 14$ ($3 \times 3 \times 3$), 23 ($3 \times 3 \times 5$) が観測され、これらは過去の研究と一致した[3]。この飛行時間質量スペクトルはこれらの強度異常が顕著であり、セル内での衝突誘起解離によって安定サイズのイオンが生成されていることを示している。次に、各サイズの到達時間分布から得られた $\text{Na}_n\text{X}_{n-1}^+$, $\text{Na}_{n-1}\text{X}_n^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{I}$) の衝突断面積を図 2 に示す。この図では、サイズの増加とともに衝突断面積が増加していることがわかる。また、系列ごとに衝突断面積の増加の仕方が異なり、 NaI 系列では正負イオンでその差が明瞭に現れている。図 3 に、量子化学計算および MOBCAL で得られた $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の衝突断面積の理論値と実験値の比較を示す。この結果では、サイズ増加に対する断面積の実験値と理論値は、増減の大小も含めてよく一致した傾向を示している。特に $n = 2-14$ において、大部分のクラスターでは岩塩型構造が最安定構造であり、衝突断面積の理論値が実験値を再現している。また、 $n = 7, 10$ では岩塩型構造に加えて、格子構造に Na^+ が一つ内包されたコンパクトな Cage 構造 (図 3 に示した構造) における衝突断面積も実験値を再現している。この結果は $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}^+$ でも得られており[4]、今回、 $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ においても近い結果が得られた。その一方で、 $\text{Na}_{n-1}\text{F}_n^-$ ($n = 7$) と $\text{Na}_{n-1}\text{I}_n^-$ ($n = 7, 10$) では Cage 構造が現れなかった。その原因は、ハロゲン化物イオン(F^- , I^-) のイオン半径が Na^+ のイオン半径よりも大きいいため、格子にハロゲン化物イオンが内包された Cage 構造がとれず、Cage 構造から崩れた構造を形成しているためと結論した。

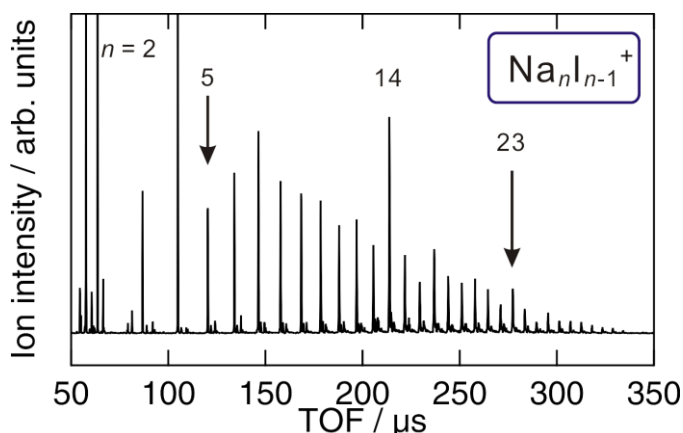


図 1. NaI クラスター正イオン飛行時間質量スペクトル (セル温度 180 K, He 圧力 0.8 Torr)。

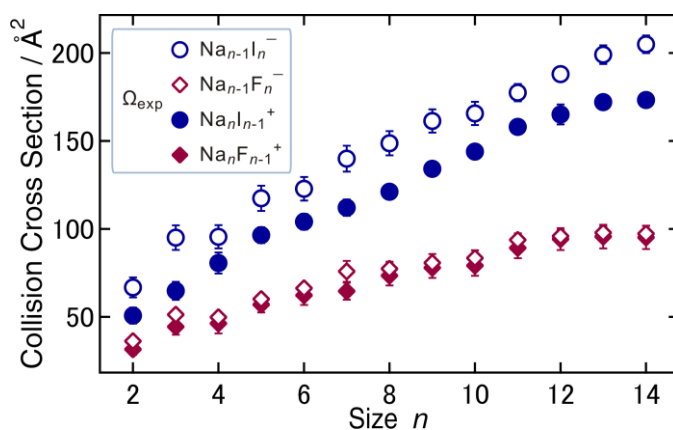


図 2. 各クラスター正負イオンにおける衝突断面積の実験値 (セル温度 180 K, He 圧力 0.8 Torr)。

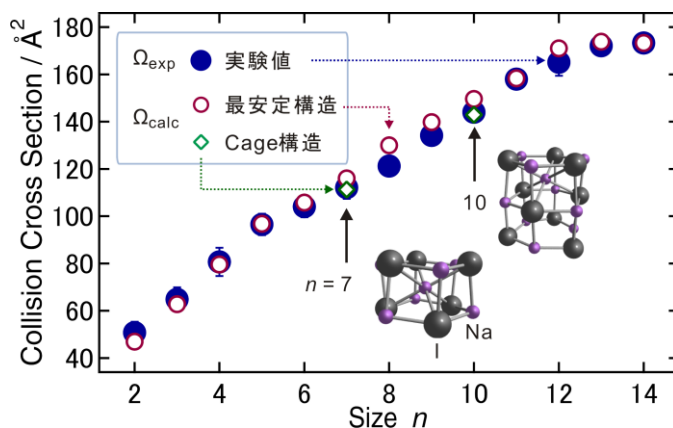


図 3. $\text{Na}_n\text{I}_{n-1}^+$ の衝突断面積の実験値 (Ω_{exp}) と理論値 (ほぼ岩塩型の最安定構造および Cage 構造)。挿入図は $n = 7, 10$ の Cage 構造。

- [1] R. L. Whetten, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 49 (1993).
- [2] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16082 (1996).
- [3] R. D. Beck, P. S. John, M. L. Homer, and R. L. Whetten, *Science*, **253**, 879 (1991).
- [4] K. Ohshimo, T. Takahashi, R. Moriyama, and F. Misaizu, *J. Phys. Chem. A*, **118**, 9970 (2014).

異種金属添加によるコバルトクラスター正イオンの酸化抑制

(株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

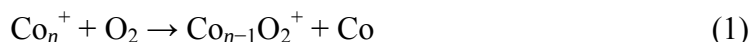
Oxidation resistance of foreign-metal-doped cobalt cluster cations

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) ○Shinichi Hirabayashi¹, Masahiko Ichihashi²

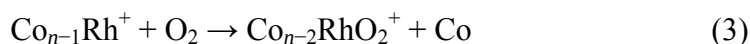
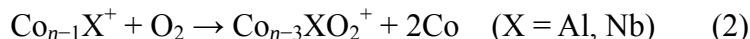
【序】遷移金属クラスターは酸素と容易に反応することが知られており、コバルトクラスター正イオン Co_n^+ の場合も 3 量体以上で非常に高い反応性を示すことが報告されている[1,2]。一方、クラスターが酸化されると表面に露出している活性な金属サイトが減少するため、反応性が低下してしまうことが予想される。そこで、遷移金属クラスターの酸化要因を解明することを目的として、 Co_n^+ ($n = 2-7$) および $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($n = 2-7$, $\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}, \text{Ag}$) と酸素分子 O_2 との反応を調べ、サイズおよび異種金属添加による反応性の変化を調べた。

【実験】金属試料をイオンスパッタリングすることによって金属クラスターを生成し、冷却室中でヘリウム気体と衝突させて室温程度に冷却した。このようにして生成したクラスター正イオンを 4 重極質量分析器でサイズ・組成選別し、8 重極イオンガイドにより反応室へ導入し、そこで酸素分子と一回衝突条件下で衝突させた。この後、4 重極質量分析器を用いて未反応のクラスターイオンと生成したイオンの量を質量選別して測定し、全反応断面積と各反応の断面積を求めた。

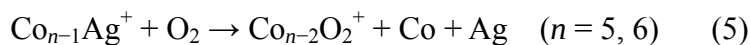
【結果と考察】 Co_n^+ と O_2 との反応（衝突エネルギー 0.2 eV）では、様々な生成イオン (Co_mO_2^+ , Co_mO^+ , Co_m^+) が観測され、 $n = 4-7$ のサイズ領域では、文献 1, 2 と同様に、Co 原子の放出を伴う酸化反応による $\text{Co}_{n-1}\text{O}_2^+$ の生成が顕著であった。



$\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}$) と O_2 との反応でも、Co 原子の放出を伴う酸化反応が見られ、大きなサイズでの主反応は $\text{Co}_{n-3}\text{XO}_2^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}$) および $\text{Co}_{n-2}\text{RhO}_2^+$ の生成であった。



一方で、 $\text{Co}_{n-1}\text{Ag}^+$ と O_2 との反応では、 $n = 4$ で $\text{Co}_{n-1}\text{O}_2^+$ 、 $n = 5, 6$ で $\text{Co}_{n-2}\text{O}_2^+$ が主に観測されており、Ag 原子の放出が優先的に起きていることがわかった。



各クラスターに対して得られた全反応断面積をサイズ n の関数としてプロットした結果を図 1 に示す。 Co_n^+ の全反応断面積は、 $n = 3$ 以上で大きく、 $n = 4$ で最大値を取り、 $n = 6$ で極小となる。このサイズ依存性は文献 1, 2 の結果とよ

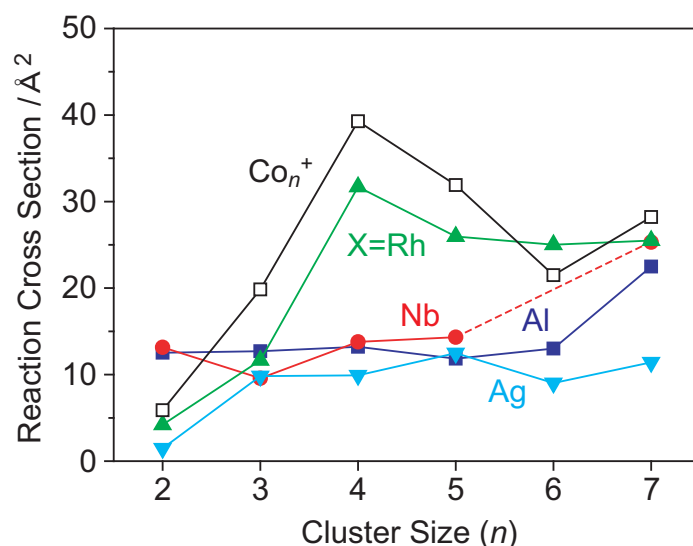


図 1. Co_n^+ および $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}, \text{Ag}$) と O_2 との全反応断面積のサイズ n に対する依存性。衝突エネルギーは 0.2 eV。

く一致している。 $\text{Co}_{n-1}\text{Rh}^+$ は Co_n^+ と同程度の反応断面積を持ち、そのサイズ依存性はよく似ていることがわかった。一方で、 $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Ag}$)の場合、反応断面積のサイズによる変化は比較的小さい。また、その値は Co_n^+ に比べて小さく、特に $n = 4, 5$ では半分以下になっている。これらの結果から、Al、Nb または Ag を添加することによってコバルトクラスターの酸化を抑制できることがわかった。

また、観測された主反応は、以下のような過程で進行すると考えられる。まず O_2 は金属クラスター上に分子状に吸着し、続いて解離吸着が起こり、結合の弱い金属原子を放出して安定化する。ところが、解離吸着へのエネルギー障壁が高い場合には、分子状に吸着した酸素は吸着エネルギーが小さいためクラスター表面から脱離することになる。Rh 置換による反応断面積の減少は、活性な Co サイト数が減少すると考えることで説明できる。一方で、Al、Nb または Ag 置換による反応断面積の大幅な減少（特に $n = 4, 5$ ）は、クラスター構成原子数の比のみでは説明できない。そのため、分子状吸着酸素がよりエネルギー的に安定な吸着サイトへ移動し、その安定なサイトでの解離障壁が反応性を決めていると考え、考察を行った。吸着エネルギーとして $D(\text{Co}_{n-1}\text{X}^+-\text{O}_2)$ の代わりに $D(\text{X}-\text{O})$ を近似的に考えると、 $\text{Co}_{n-1}\text{X}^+$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}$) の場合は Al および Nb が、 $\text{Co}_{n-1}\text{Ag}^+$ の場合は Co が O_2 の最安定な吸着サイトになる。しかしながら、金属原子の電気陰性度の比較から、これらの吸着サイトの正電荷は大きくなっていると考えられる。従って、酸素が分子状吸着しやすいサイトでは逆に O_2 への電子移動は起こりにくく、結果的に O_2 の解離が抑制されていると推測される。

- [1] B. C. Guo, K. P. Kerns, and A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem.* **96**, 6931 (1992).
 [2] F. Liu, F.-X. Li, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **123**, 064304 (2005).

量子化学計算による NH_4 ラジカルの水和クラスターの研究

(首都大学東京) ○松島彬子・橋本健朗

Quantum chemical study of $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ cluster radicals

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○Akiko Matsushima, Kenro Hashimoto

【序】プロトン化アミンに電子再結合して生成するラジカルは、生体内での溶媒和電子の発生源の一つと考えられ、その溶媒和クラスターは分子論的情報を得るための標的である。しかし最も簡単なモデル系である NH_4 ラジカルの水和クラスターでも、未だ実験、理論の両面で研究は進んでいない。そこで本研究では、 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ の構造、電子状態、イオン化エネルギー、電子遷移エネルギー等のサイズ依存性を量子計算で研究し、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と比較して、特徴を明らかにすることを目的とした。

【方法】MP2/aug-cc-pVDZ で構造を最適化し、調和振動解析で安定構造であることを確認した。陽イオンも同レベルで計算し、断熱イオン化エネルギーを得た。低い励起状態へ垂直遷移エネルギーは、MRSDCI/aug-cc-pVDZ 法で計算した。

【結果と考察】(1) 構造 図 1 に $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=1\sim6)$ の各サイズでの最安定構造とその SOMO を示した。最初の水は NH を受容した水素結合を形成するが、水が 2 つ以上では水同士の水素結合を多く持つ構造が安定となる。更に 3 つ以上になると環状の水素結合ネットワークを持つ水クラスターに NH_4 が取り込まれた構造が安定である。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ の水素結合していない NH の解離は 18.9 kcal/mol 以上の吸熱反応で、クラスターが安定に存在すると考えられる。また、 $\text{NH}_3\cdots\text{H}_3\text{O}$ 型の異性体はなかった。 NH_3 のプロトン親和力が H_2O より大きいと考えられる。さらに水和したクラスターでは、 H_3O を持つ水素移動構造はあるものの、 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ より 15 kcal/mol 以上高い。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ はできるだけ多くの $\text{NH}\cdots\text{N}$ 水素結合を有する対称性の高い構造が最安定で、 NH_4 の溶媒和構造は溶媒に依存する。

(2) 電子状態 SOMO のサイズ依存性から、溶媒和のごく初期には NH_4 の周囲で不対電子分布が広がるが、溶媒数が 4 を超えると NH_4 から離れた不対電子が水クラスター表面に捕捉さ

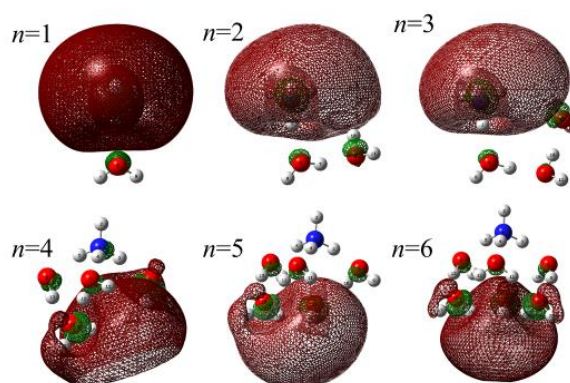


図 1. $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=1\sim6)$ の構造と SOMO の等値面図 (isovalue=0.02 bohr^{-1.5})

れ $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{e}^-)$ 型イオン対状態になる。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ では不対電子の局在化は遅く、このサイズ領域では 1 中心 1 電子の広がった状態[1]であり、電子状態も溶媒で異なっている。

(3) 溶媒和エネルギー 表 1 に $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の溶媒和エネルギーを示した。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})$ の安定化エネルギーは 5.5 kcal/mol で、水二量体の水素結合エネルギーとほぼ等しい。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=2\sim6)$ の水和エネルギーはこの値を水素結合の数だけ倍したものより大きく、水分子数に対して非加成的である。

n	$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$	$\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$
1	5.5	8.1
2	13.7	15.6
3	23.4	24.0
4	32.9	32.3

表 1. $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の溶媒和エネルギー(kcal/mol)

$\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ の水和エネルギーは水素結合数からの単純予想値 16.5 kcal/mol より約 7 kcal/mol 大きく、多体効果が安定化に大きく寄与していると考えられる。

(4) イオン化エネルギーと電子遷移エネルギー 図 2 に $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ のイオン化エネルギー(IE)と垂直遷移エネルギー(TE)を、 $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の IE とともに示した。 $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ の IE は溶媒和とともに減少するが、 $n=4$ 、5 で 3.04 eV に収束して $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$ の IE と重なる。また $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$ の IE も $n=4$ でほぼ溶質に依存しない。 $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n$ 、 $\text{M}(\text{NH}_3)_n (\text{M}=\text{Alkali Atom})$ で知られている n が 4 以上での IE の溶質非依存性[2]が、 $\text{M}=\text{NH}_4$ でも成り立っている。

2P 型状態への TE は $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n$ では構造を反映して分裂するが、最低 TE は n が 2 以上でほぼ一定である。一方 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の 3 つの TE は、一中心一電子様電子状態を反映して(擬)縮退したまま、徐々に減少する。

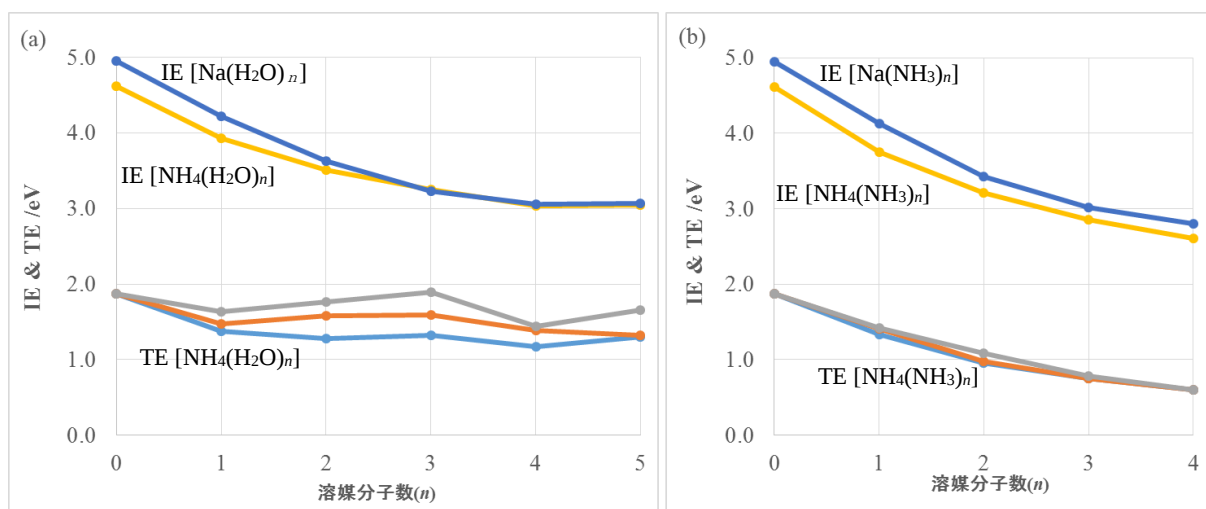


図 2. (a) $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=0\sim5)$ のイオン化エネルギーと $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_n (n=0\sim5)$ の電子遷移エネルギー
(b) $\text{Na}(\text{NH}_3)_n$, $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n (n=0\sim4)$ のイオン化エネルギーと $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n (n=0\sim4)$ の電子遷移エネルギー

[1] K. Digoku, N. Miura, K. Hashimoto, Chem. Phys. Lett. 346(2001)81.

[2] K. Fuke, K. Hashimoto, S. Iwata, In I. Prigogine and S. A. Rice eds. Advances in Chemical Physics 110, Chap.7, pp.431-523, John Wiley and Sons, 1999.

理論計算に基づく $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ 、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n (n=0-2)$ クラスターの比較研究

(首都大学東京大学院) ○ 小野 克真, 北山 清章, 橋本 健朗

Quantum chemical study of $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ and $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n (n=0-2)$

(Tokyo Metropolitan Univ.) ○ Katsuma Ono, Kiyooki Kitayama, Kenro Hashimoto

【序】 H_3O は溶液中での溶媒和電子の発生源や輸送体と考えられているが、分子論的情報は乏しい。本研究では、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ とその等電子系で分光研究が蓄積されている $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の構造、電子状態、反応性を理論計算し、比較により両クラスターの性質を理解する事を目的とした。

【方法】量子化学計算は Gaussian09 プログラムを用い、MP2/aug-cc-pVDZ レベルで行った。安定構造、遷移状態、解離経路の探索には GRRM 法を用いた。

【構造とエネルギー】図 1 に各クラスターの安定構造と溶媒和エネルギーを示した。 NH_4 は T_d 、 H_3O は C_{3v} 対称で、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ と $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ は NH_4 や H_3O がドナーの水素結合を持つ構造であった。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ では、 $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_3$ (343) 型と、 $\text{NH}_4\text{NH}_3\text{NH}_3$ (433) 型の二つの異性体があり、343 型が 1.2kcal/mol 安定であった。一方 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ には、 H_3O が H_2O に挟まれた 232 型異性体が 1 つと、端に H_3O がある 322 型異性体が 4 つあった。322 型 H2a が最安定、232 型 H2b が最も高いが、差は 0.93 kcal/mol である。

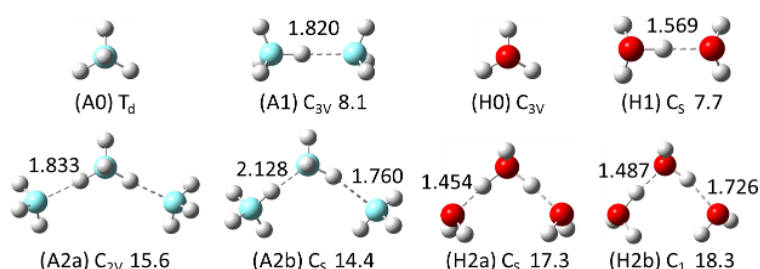


図 1. $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ の安定構造と点群、水素結合距離 (Å)、溶媒和エネルギー (kcal/mol) も記した。

【電子状態】不対電子の分布は NH_4^+ 、 H_3O^+ を核とするリュードベリー型電子状態を示したが、電子運動の平均半径は、2.61 Å (N)、2.24 Å (O) で NH_4 の方がより広がっている。溶媒和により不対電子分布は空間的にさらに拡散するが、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ では水素結合していない H が不対電子を捕捉し始め、その OH の向きが 322 型の各異性体で異なっている。

【反応】(1) 異性化、(2) H 原子脱離、(3) H_2 分子脱離を研究した。(1) $n=1$ の水素移動の障壁はそれぞれ、4.1(N), 1.6(O) kcal/mol で H1 は A1 より異性化しやすい。一方、 $\text{A2b} \rightarrow \text{A2a}$ 、 $\text{H2a} \rightarrow \text{H2b}$ の障壁は 2.7, 4.2 kcal/mol で溶媒が増すと NH_4 では下がり H_3O で上がる。大小関係も逆転した。(2) 図 2 に、H 原子脱離の NH、OH 距離に対するポテンシャルエネルギー曲線を示した。最安定構造のエネルギーを揃えて描いた。両クラスターとも前期解離型で、(i) $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$ はほぼ等熱だが溶媒和するごとに大きな吸熱になるのに対し、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ は n が増しても何れも約 20 kcal/mol 発熱である、(ii) $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ は、後期障壁で n とともに活性化エネルギーが増すのに対し、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ は、前期障壁で活性化エネルギーも H2b で 0.31 kcal/mol にまで低下する。 NH_4

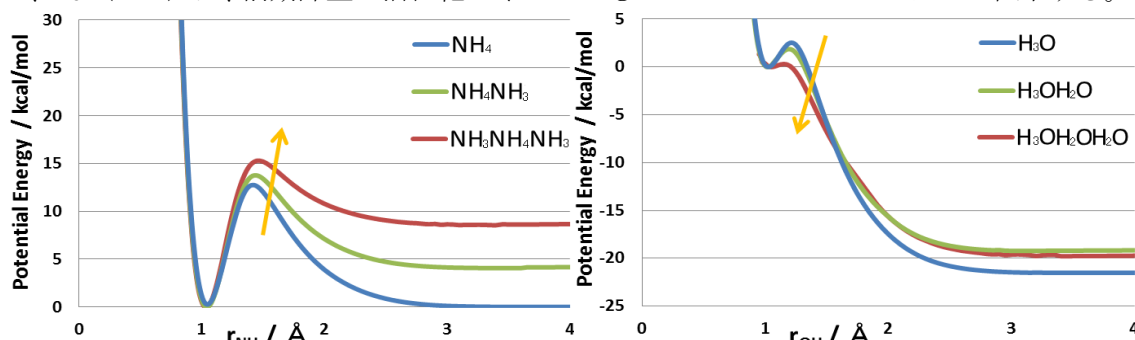


図 2. $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ のポテンシャルエネルギー曲線

からの H 解離の溶媒和による吸熱化と障壁の増加は、裸の NH_4 で 13ps の寿命が溶媒和で 1 μs 以上に伸びる実験事実と調和的である。 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ のエネルギー関係は、さらに数個の水分子での無障壁化と容易な解離、実験的な補足の困難さを示唆している。また $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{1,2}$ では H 解離が異性化より障壁が高いのに対し、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ は逆である。

表 1 に H 原子解離の反応熱($\Delta E_{\text{HD}}(n)$ 、式 1)と活性化エネルギー($\Delta E^{\#}_{\text{HD}}$)を示した。

$$\Delta E_{\text{HD}}(n) = E[\text{SH}(\text{S})n] - E[\text{S}(\text{S})n] - E(\text{H}), (\text{S} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}) \quad (\text{式 1})$$

図 3(a)のダイアグラムのように、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の $\Delta E_{\text{HD}}(n)$ 、断熱イオン化エネルギー $\text{IE}(n)$ 、 $\text{NH}_3(\text{NH}_3)_n$ の H^+ 親和力 $\text{PA}(n)$ 、H 原子のイオン化エネルギー $\text{IE}(\text{H})$ を用い、(式 2)となる。

$$\text{IE}(\text{H}) = \Delta E_{\text{HD}}(n) + \text{IE}(n) + \text{PA}(n) \quad (\text{式 2})$$

同様な式が $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ にも書ける。 $\text{IE}(n)$ 、 $\text{PA}(n)$ も表 1 に示した。 $\text{IE}(\text{H})$ の計算値は 13.59 eV である。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ 、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ とも溶媒数の増加により PA は増加し、IE は減少する。 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の PA の増加量は IE の減少量より大きく、 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n + \text{H}^+$ から見たクラスターの準位が下がって反応が発熱から吸熱へと変化する。一方、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ は水和の進行に伴う PA の増加量と IE の減少量がほとんど変わらないため、発熱反応のままである。

(ii) $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ の活性化エネルギー($\Delta E^{\#}_{\text{HD}}$)は、裸でも 12.5kcal/mol と高く、溶媒和で 1.5kcal/mol 程度ずつ増加する。 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ では裸で 2.5kcal/mol と低いのに、水和でさらに減

少する。反応物から遷移状態への NH の伸びは 0.38($n=0$)、0.38($n=1$)、0.43($n=2$) Å、OH の伸びは 0.20($n=0$)、0.17($n=1$)、0.10($n=2$) Åであった。相対的な意味で後期障壁型の NH_4 の解離は溶媒和でさらに遅い遷移状態となり、前期障壁型の H_3O の解離はさらに早い遷移状態になる。図 4 に、脱離する H 原子を中心にして描いた不對電子の動径分布関数を示す。 $\text{NH}_3\text{NH}_4\text{NH}_3$ では、安定構造から遷移状態へ電子分布が大きく変化するのに対し、 $\text{H}_3\text{OH}_2\text{OH}_2\text{O}$ では電子分布の変化が小さく、それぞれ後期障壁型、前期障壁型となる電子的な理由を示している。

また、ここには示していないが、溶媒数が 0 と 1 の時とも比較すると $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ では溶媒数の増加に伴い反応物と遷移状態のグラフが遠ざかる。一方で、 $\text{H}_3\text{OH}_2\text{OH}_2\text{O}$ では溶媒数の増加に伴い反応物と遷移状態のグラフが近づく。この違いが、溶媒が増えることによる反応機構変化を電子的に裏付けている。

(3) H_2 脱離の活性化エネルギーは 22.3 (NH_4)と 10.1(H_3O) kcal/mol であり、H 脱離の活性化エネルギーよりずっと高かった。また $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ では 10kcal/mol 以上の、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ でも 2($n=0$) ~ 5($n=2$)kcal/mol の吸熱反応であり、生成物は H 原子解離の遷移状態より高かった。

まとめると $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ では異性化、 $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ では H 原子解離が起こりやすい。後者はクラスター外に染み出した不對電子を H^+ が捕捉する機構で進行する。

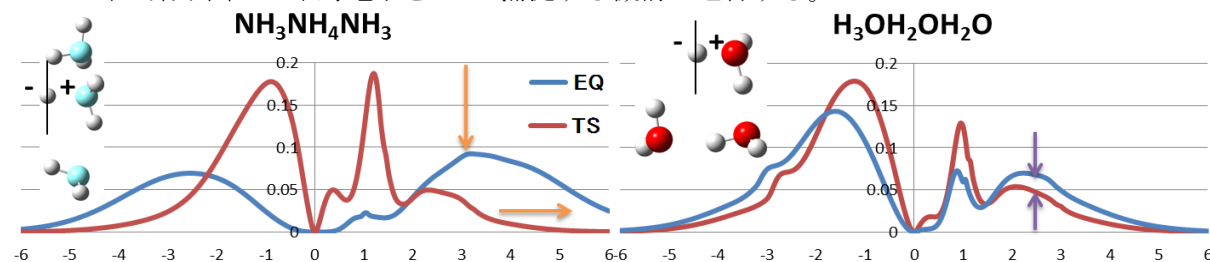


図 4. H 原子を中心として描いた不對電子の動径分布関数。青線が安定構造。赤線が遷移状態。

表 1. $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ のエネルギー関係

	ΔE_{HD}	$\Delta E^{\#}_{\text{HD}}$	PA	IE
A0	-0.18(-0.01)	12.48	9.11	4.47
A1	4.30(0.19)	13.76	10.13	3.65
A2a	3.43(0.15)	15.30	10.72	3.10
H0	-20.90(-0.91)	2.52	7.35	5.33
H1	-19.01(-0.82)	1.87	8.57	4.19
H2b	-19.55(-0.85)	0.31	9.12	3.62
	kcal/mol(eV)			eV

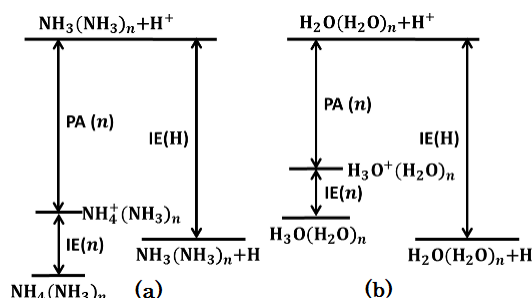


図 3. エネルギーダイアグラム
(a) $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ (b) $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$

2P067

新型炭素単体 Prism Carbon の構造とエネルギー

(量子化学探索研¹, 国立情報研², 東北大院理³, 和歌山大学⁴)

○大野公一^{1,2,3}, 佐藤寛子², 岩本武明³, 時子山宏明⁴, 山門英雄⁴

Novel Carbon Allotropes: Structures and Energies of Prism Carbons

(Institute for Quantum Chemical Exploration¹, National Institute for Informatics², Tohoku University³, Wakayama University⁴)

Koichi Ohno^{1,2,3}, Hiroko Satoh², Takeaki Iwamoto³, Hiroaki Tokoyama⁴, Hideo Yamakado⁴

【序】炭素の単体にはグラファイト、ダイヤモンド、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等、種々のものが知られるが、その多くは、六員環を主として含む構造である。最近、我々は、炭素四員環が連なった側面構造をもつ多角柱型の炭素骨格からなる Prism Carbon およびその重合体が種々存在しうることを量子化学計算により明らかにした[1-3]ので、その構造とエネルギーについてまとめて報告する。

【方法】電子状態計算には Gaussian 09、構造及び反応経路の探索には GRRM14 を使用した。得られた構造の電子密度解析による結合状態の確認には AIM2000 を用いた。

【結果・考察】GRRM 法[4]で C_4H_4 , C_6H_4 について構造探索を行ったところ平面四角炭素骨格構造の存在が確認できたので、さらに梯子型炭素骨格構造 $C_{2n}H_4$ について探索を進めた。 $n > 3$ では梯子構造の湾曲が見いだされ、 n が大きくなると閉環する可能性が予想されたので、両端の水素を除き、梯子型閉環構造 C_{20} の最適化を

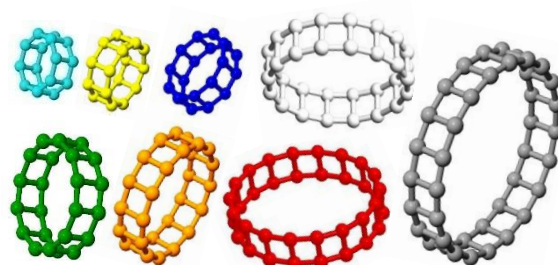


Fig.1 Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)

試みたところ、 D_{10h} の正十角柱型構造が得られた。さらに、種々のサイズの多角柱構造の可能性を調べ、Fig.1 に示す各種の Prism- C_{2n} ($n=8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20$)を見出だした[1]。

多角柱を構成する CC 結合の素性を明らかにするため、AIM 法による電子密度解析を C_{20} に適用したところ、多角柱を構成する全ての CC 結合に結合臨界点が見出され正常な化学結合であることが確認された。Prism- C_{2n} の CC 結合長は、ベンゼン等の芳香環の 0.140 nm より長く、単結合の標準値 0.154 nm より短い。このため、多角柱を構成する CC 結合には不飽和性があり、さらに結合をつくる可能性が予想された。

そこで、Prism- C_{2n} を水平に並べて構造最適化したところ、2 量体や 3 量体が見いだされたため、周期境界条件を用いて 2 次元シート構造の最適化を行い、Fig.2 に示す種々の Prism- C_{2n} Sheet を得た[2]。

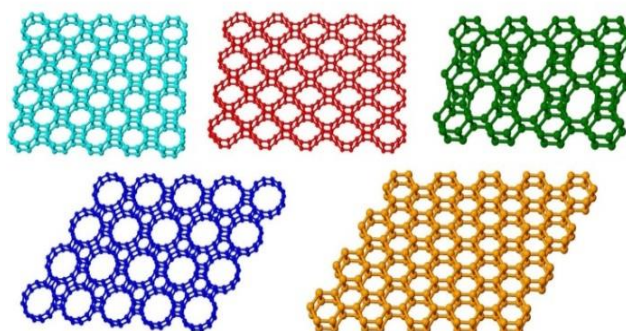


Fig.2 Prism- C_{2n} Sheets (From top left, $n=8$ (D_{4h}), $n=12$ (D_{4h}), $n=6$ (D_{2h}), $n=12$ (D_{6h}), $n=6$ (D_{6h}))

一方、多角柱構造を一方向に積み上げた Prism- C_n Tube 構造の最適化を、周期境界条件を用いて行ったところ、Fig.3 に示すように、種々の ($n=3-8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$) Prism- C_n Tube が得られた[3]。

Prism- C_{2n} -Sheet は、0.15-0.16 nm の CC 単結合で構成されており、炭素の van der Waals 半径を考慮した sheet の厚さは約 0.50 nm と見積もられる。Fig.2 の sheet のうち、Prism- $C_{12}(D_{6h})$, Prism- $C_{16}(D_{4h})$, Prism- $C_{24}(D_{6h})$ の C 原子はすべて同等であるが、Prism- $C_{12}(D_{2h})$, Prism- $C_{24}(D_{4h})$ では、2 種類の C 原子があり、反応性に違いがあると予想される。

Fig.3a の Prism- C_n Tube は、正多角柱型の構造で全部の C 原子が同等である。Tube の外径・内径は n とともに増加し、7 角柱で内部に空孔が生じ、12 角柱では空孔の内径が 0.28 nm 以上となって水素分子等の小分子を内包できると推定される。

Prism 型炭素は、歪の大きな炭素 4 員環を基本構造として含むため、黒鉛やダイヤモンドと比べてかなり大きなエネルギーを保有する。炭素原子 1 個当たりのエネルギーを同じ計算レベルでのグラフェンの値と比較したところ、Prism- C_{20} では、237.5 kJ/mol ものエネルギーをグラフェンより余分に保有していることがわかった。Prism- C_{2n} Sheet では Prism- C_{2n} の重合化による安定化でエネルギーが失われるものの 96-160 kJ/mol ものエネルギーを保有し、Prism- C_n Tube では軸方向の重合で安定化するが十字型の 4 配位型炭素の歪みがかなり大きいため 250-350 kJ/mol もの高エネルギーを保有することがわかった (Fig.3b)。

各 Prism 構造の熱的・化学的安定性は、最低エネルギー障壁を調べることで評価できる。このため、GRRM 法による反応経路探索によって Prism 構造の周囲の最低エネルギー障壁の見積りを試みた。Prism- C_{20} では、GRRM 法のオプションである FirstOnly を用いて最低エネルギー障壁を調べたところ、158 kJ/mol で炭素 10 員環を結ぶ 2 つの CC 結合が切れる経路が見いだされた。Prism Sheet の場合は、無限系 2 次元シートの反応経路探索は困難なので、2 量体および 3 量体について最低エネルギー障壁を調べたところ、約 30 kJ/mol の障壁を超えて、sheet 面の上下を結ぶ CC 結合が隣同士で 2 つ同時に切断される経路が見出された。また、Tube 構造については、無限周期系では探索が困難なので、四角柱および六角柱を 3 段積みした形の Tube 状炭化水素について、反応経路探索を行ったところ、約 80 kJ/mol の障壁を超えて、Tube の軸に垂直で隣り合う 2 組の CC 結合が同時に切断される経路が見いだされた。

Prism Carbon 類の HOMO-LUMO ギャップは、非常に大きく、Prism- C_n Tube では、4.9 eV 以上となるため (Fig.3c)、無色の絶縁体として振る舞うと予想される。

【結論】新種の炭素単体として四員環を側面にもつ Prism-Carbon 類が種々存在することを量子化学計算で見出した。熱的に安定であり、炭素 1 原子あたり数百 kJ/mol の高エネルギーを保有するので、余分な物質の授受を伴わないエネルギー貯蔵物質候補として期待がもたれる。

[1] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Lett.* 44, 712 (2015).

[2] K. Ohno, H. Satoh, T. Iwamoto, *Chem. Phys. Lett.* 633, 120 (2015).

[3] K. Ohno, H. Tokoyama, H. Yamakado, *Chem. Phys. Lett.* 635, 180 (2015).

[4] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* 384, 277 (2004); S. Maeda, K. Ohno, *J. Phys. Chem. A* 109, 5742 (2005); K. Ohno, S. Maeda, *J. Phys. Chem. A* 110, 8933 (2006).

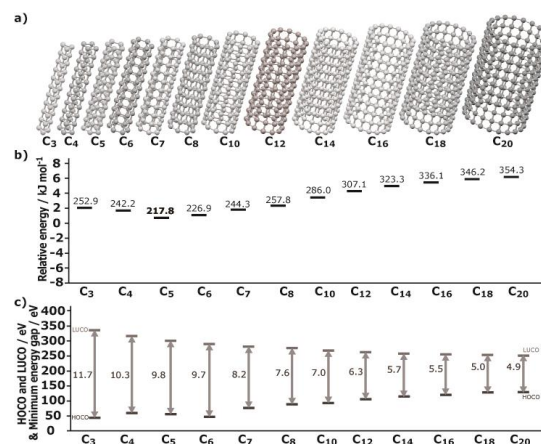


Fig.3 Prism- C_n Tubes. a: C_3 - C_{20} Tubes, b: Relative Energies, c: Energy Gaps.

Ln-COT 錯体の電子構造における電子相関効果の影響

(慶大院・理工) ○中條恵理華, 増田友秀, 藪下聡

Electron Correlation Effects on the Electronic Structure of Ln-COT Complexes

(Graduate School of Science and Technology, Keio Univ.)

○Erika Nakajo, Tomohide Masuda, Satoshi Yabushita

【序】ランタノイド系列 (Ln=La-Lu) の多くの特性は 4f 電子に起因する。4f 軌道は閉殻であるものの核近傍に局在化しており、外部の環境とほとんど相互作用せず、化合物中においても原子軌道のまま振る舞うことで Ln 化合物の特殊な磁氣的・光学的性質に関与する。八員環炭化水素のシクロオクタテトラエン (COT) を配位子とする最小単位のスンドイッチ型錯体 $\text{Ln}(\text{COT})_2$ について光電子分光実験が行われ、Ln=Eu, Yb とその他の Ln 錯体とで電子状態が大きく異なることが示された^[1]。これは前者が Ln(II)、後者が Ln(III)の酸化状態を取ることに起因すると提案されたが、前者の酸化状態に関する理論的な裏付けは不十分である。一方、 $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の垂直脱離エネルギー (VDE) の実験値は図 1 に示されるような顕著な Ln 依存性を示した^[2]。X, A ピークはそれぞれ配位子の π 軌道を主成分とする $\text{HOMO}(e_{2u})$, $n\text{-HOMO}(e_{2g})$ からの電子脱離に対応する。A ピークの Ln 依存性は Koopmans の定理を用いて $n\text{-HOMO}$ のエネルギーから説明できるが、X ピークに関しては中期 Ln 錯体においてのみピーク分裂が観測され、複数の電子脱離終状態のエネルギーを考慮する必要がある。本研究では MCSCF 法により $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の X ピーク分裂と、その Ln 依存性を解析する。また電子基底状態において酸化状態 Ln(II)を取ると考えられる $\text{Eu}(\text{COT})_2$ について、動的電子相関効果を取り入れた種々の計算手法により、Eu(II)錯体と Eu(III)錯体の相対的な安定性を評価し、正確な酸化数を議論する。

【計算方法と結果】

1. Ln(III)錯体の X ピーク分裂 Ln には Cundari らの有効内殻ポテンシャル(ECP)と基底関数^[3]を、COT には D95(d)基底関数を用いて SA-CASSCF 法および MCQDPT2 法の計算を行い、スピン状態の異なる 2 つの終状態と始状態とのエネルギー差を VDE として求めた。活性軌道として 4f 軌道と e_{2u} , e_{2g} 軌道の計 11 軌道を選択した。図 2 には SA-CASSCF 法による VDE の計算値を示したが、いずれの計算手法もピークの分裂を定性的に再現した。ここで各終状態は図 3 に示されるような電子配置を取り、中期の Ln 錯体では低スピン終状態のみ、同じ空間対称性をもつ 4f(e_{2u})軌道から $\text{HOMO}(\pi_{e_{2u}})$ へ電子励起した Ln(II)状態

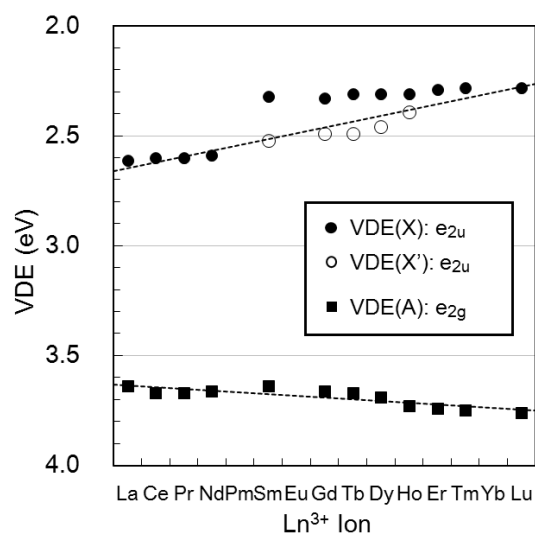


図 1. $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の VDE のピーク値^[2]。
Pm は放射性元素のため実験データなし。

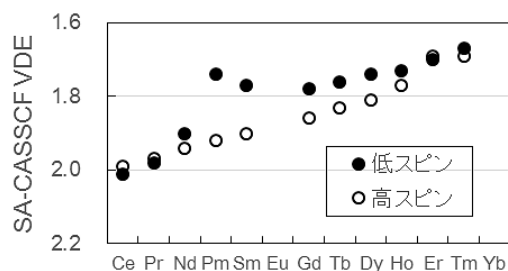


図 2. SA-CASSCF 法による X ピークの VDE (eV)

の混合が起こった。このような 4f 電子・配位子間の配置混合を通した特殊な相互作用により、低スピン終状態は高スピン終状態に比べ著しく安定化し、この相互作用の大きさがピークの分裂に反映されることが分かった。後期 Ln に見られる分裂幅の減少は 4f・ π 軌道間の重なり減少 (Ce 錯体の 0.05 から Tm 錯体の 0.02 へ半減)、およびエネルギー差の増大により、相互作用が減少することによる。この 4f・配位子間相互作用は電子基底状態にある $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ 中性錯体のスピン状態を決定する上で重要である[4]。

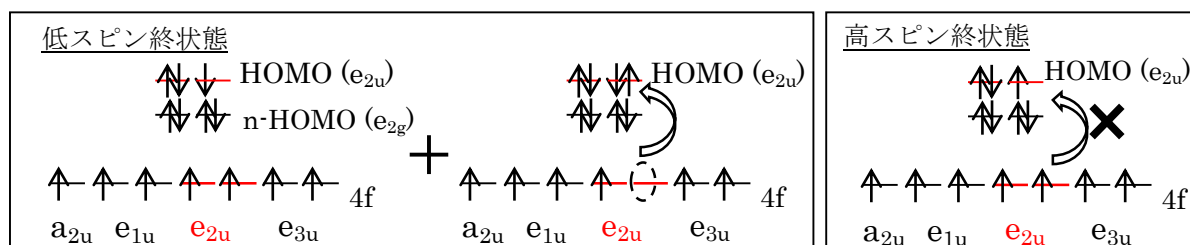


図 3. 4f 軌道が半閉殻となる $\text{Gd}^{\text{III}}(\text{COT})_2$ の電子脱離後終状態における電子配置。高スピン終状態では Pauli の排他律のため、低スピン終状態で見られる励起配置の混合は起こらない。

2. Eu 錯体の電子状態 $\text{Eu}(\text{III}) \cdot \text{Eu}(\text{II})$ 錯体の形式電荷は $\text{Eu}^{3+}(\text{COT}^{2-})_2$ と $\text{Eu}^{2+}(\text{COT}^{1.5-})_2$ となり、前者は D_{8h} 対称性を示すのに対し、後者は 1 次の Jahn-Teller 効果により D_{4h} 対称性を示した。酸化状態の違いは局在化した 4f 軌道の占有電子数の違いに起因するため、各 Eu 錯体における動的電子相関効果の正確な評価が重要となる[5]。ここで 4f 軌道は錯体中でも原子軌道としての性質を保つため、 $\text{Eu}(\text{III}) \cdot \text{Eu}(\text{II})$ 錯体のエネルギー差と共に、3 価イオンと 2 価イオンの相対的な安定性を表す第 3 イオン化エネルギー (IP_3) も評価した。Eu に Stuttgart/Cologne グループの ECP と基底関数[6]を用いた計算結果を図 4 に示す。錯体のエネルギー差 (赤線) と IP_3 (黒線) の間には明らかな相関関係があり、どちらも計算手法に大きく依存するという結果が得られた。 IP_3 の実験値との比較では MCQDPT2 法が最も小さな誤差を示すため、4f 電子関与の動的電子相関の評価には MCQDPT2 法が最適であり、したがって錯体の酸化状態は $\text{Eu}(\text{II})$ であると結論づけた。その他の ab initio 法はいずれも酸化状態 $\text{Eu}(\text{III})$ を与え定性的にも不十分であり、また主要な汎関数を用いた DFT 法は酸化状態 $\text{Eu}(\text{II})$ を与えるものの定量的に不十分な結果を示した。さらに動的電子相関の評価には計算手法の選択のみならず、4f 軌道を含む N 殻内の電子相関まで十分に取り入れた ECP と基底関数の選択が必要であることが分かった。

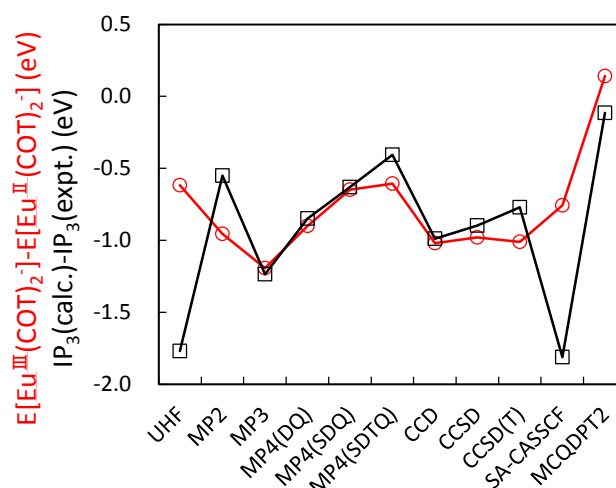


図 4. ab initio 法による Eu 錯体のエネルギーの相対値 (赤線)。 IP_3 の計算誤差 (黒線) と比較している。

[1](a) T. Kurikawa et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11766. (b) T. Kurikawa et. al., *Eur. Phys. J. D.* **1999**, 9, 283. [2] N. Hosoya et.al., *J. Phys. Chem. A.* **2014**, 118, 3051. [3] T.R. Cundari et. al., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5555. [4] W. Liu et. al., *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1067. [5] 増田友秀, 慶応義塾大学大学院 修士論文, 2007 年度. [6] <http://www.uni-stuttgart.de/theochem/>

2P069

相対論的量子化学・分子動力学計算による
サブナノサイズ白金クラスターの電子構造調査

(お茶大院理*、お茶大基幹研究院**、JST-CREST**) ○宮崎かすみ*, 森寛敏**

Investigation of electronic structure of subnano-size Pt cluster:
approaches by relativistic quantum chemistry and
molecular dynamics calculation

(Dept. of Chemistry and Biochemistry, Ochanomizu Univ*, Faculty of core
research, Natural science division, Ochanomizu Univ**, JST-CREST**)

○Kasumi Miyazaki*, Hirotoshi Mori**

【序論】 サブナノサイズ Pt クラスターはサイズによりバルク Pt 及び Pt ナノ粒子に比べて高い触媒活性を示すことがある。Pt₁₃ はその一例である^{1,2}。Pt₁₃ は I_h 対称を持つ幾何構造的な魔法数クラスターと予測されている。しかし、触媒活性に関わる Pt サブナノクラスターの構造の直接的観測は例がなく、さらに、Pt₁₃ の最安定構造は I_h 対称構造ではなく非対称な構造とする理論的アプローチによる報告もある。³ すなわち、Pt サブナノクラスターの幾何構造と触媒活性の関連は完全には明らかになっていない。本研究では Pt サブナノクラスターの幾何構造及び電子構造を、相対論効果を考慮した量子化学計算および第一原理分子動力学計算により調査した。

【方法】 Pt₁₃ に対してそれぞれ異なる対称性を持つ複数の構造を用意し、相対論効果及び熱励起効果を考慮した密度汎関数計算 RI-PBE/def-SV(P) により 2000K の高温条件から開始した第一原理分子動力学計算 (*ab initio* MD) による simulated annealing を行った。この MD のデータから構造を抜き出し、構造をリファインし、PBE/MCP-TZP レベルの計算で電子構造を解析した。

【結果】 MD により得られた安定構造は、用意した初期構造 (図 1a) とは異なり、対称性を持たない構造となった (図 1b)。MD で得られた安定構造をさらに構造最適化したところ、より安定な構造が得られた。初期構造以外に新たに得られた安定構造と I_h 構造の間には 60kcal mol⁻¹ 以上の差があることから、Pt₁₃ は I_h ではない構造で存在していると予想される。また、Pt₁₃ の構造において、用意した初期構造を構造最適化しただけでは初期構造への依存性が大きく、真の安定構造が得られなかった。図 1c に例示した安定構造は MD を用いることにより得られた構造である。

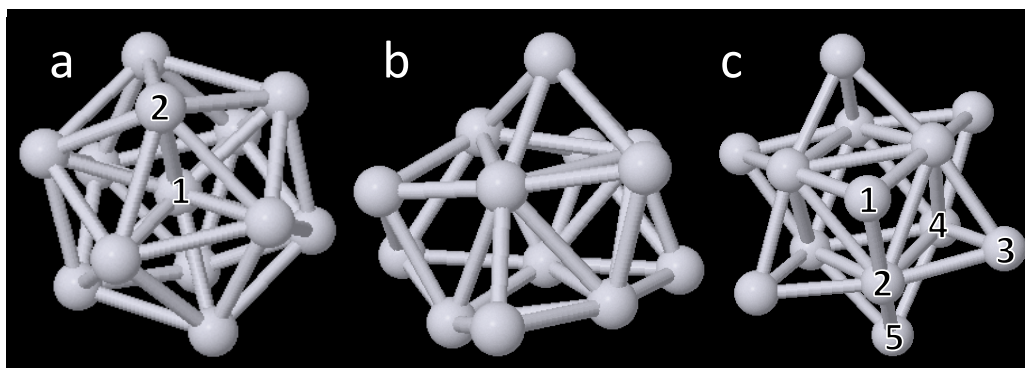


図1 (a)Ih構造 (b)MD スナップショットからの安定構造例(c) (b)を最適化した構造 (a)を 0 [kcal mol⁻¹]としたときの相対エネルギーはそれぞれ(b)-41.4、(c)-63.2 である。

また、Pt₁₃ の酸素還元反応の O₂ が触媒表面に吸着し、解離する過程において、O₂ の反結合性 HOMO への電子供与が重要と考えられる。クラスターからの電荷移動を考えると、「①クラスター表面に負電荷が分布する部分を持つ」、「②クラスターの HOMO が不安定」の 2 つの性質が有利に働くと考えられる。

①に関して、図 1a、1c の構造における自然電荷は表 1 にまとめた。図 1a の構造は内側に負電荷、外側に正電荷を持ち、図 1c の構造は表面に負電荷分布を持つ。②に関して、図 1a、1c の HOMO の準位はそれぞれ、-5.12 eV、-4.92 eV である。よって、図 1c の構造は 1a の構造よりも安定なばかりでなく、O₂ 解離触媒として高い活性を持つことが予想された。

表 1 各原子の自然電荷

図 1a	電荷
原子 1	-0.46
原子 2	+0.04

※表中の番号は図 1 の原子上の番号を示す。

図 1c	電荷
原子 1	-0.02
原子 2	+0.01
原子 3	+0.02
原子 4	+0.02
原子 5	-0.04

【謝辞】本研究は JST-CREST の助成を受けて実施した。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。

【参考文献】

- 1) Yamamoto, K. *et al.*, *Nat. chem.*, **2009**, *1*, 397
- 2) Imaoka, T. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13089
- 3) Anderson, S. Chaves *et al.*, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10813

金ナノ粒子の線形光学特性と非線形光学特性の相関の究明

(早大院理工) ○馬 昭明, 井村 考平

Correlations between linear and non-linear optical properties of gold nanoparticles

(Waseda Univ.) ○Shomin Ma, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ構造体において誘起される自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴は、構造体近傍での光電場の閉じ込めなど特異な光学特性を示す。プラズモンによりナノ空間スケールで光電場が増強され、非線形光学過程を効率的に誘起することができる。二光子誘起発光は非線形光学過程の一つであり、金ナノ粒子の場合、近赤外光の二光子吸収により可視発光が誘起される。金ナノ粒子の二光子誘起発光は生体イメージングやセンサーなどへの応用が期待されている。二光子誘起発光の特性は励起されるプラズモン共鳴の特性に依存すると推測される。本研究では、金ナノ粒子の二光子誘起発光とプラズモン分光特性を単一粒子レベルで測定し、プラズモンの線形応答と非線形応答の相関を究明することを目的とした。

【実験】試料は、化学的に合成した金ナノロッドおよび金ナノディスクをガラス基板上に分散させ作製した。試料の線形光学特性は、暗視野光学顕微鏡を用いた散乱スペクトル測定により評価した。また、試料の非線形光学特性は、共焦点光学顕微鏡を用いた金ナノ粒子の二光子発光測定により単一粒子レベルで評価した。二光子発光はモードロックチタンサファイアレーザー（中心波長 750 nm~ 850 nm, パルス幅 < 70 fs）を用いて励起した。二光子発光強度の励起波長依存性および入射偏光依存性、さらには発光スペクトルの粒子形状依存性を測定した。

【結果と考察】図 1 に単一金ナノロッド(直径 35 nm, 長さ 260 nm)の散乱スペクトルを示す。図中の実線は実測スペクトルを、点線はガウス関数を用いた成分分析の結果を示す。破線は各成分の加算結果を示す。波長 500 nm 近傍のスペクトル成分はロッドの短軸方向に分極した横プラズモンモードに、波長 800 nm 付近のピークはロッドの長軸方向に分極した縦プラズモンモードに帰属される。縦プラズモンモードはチタンサファイアレーザーの発振帯域とオーバーラップするため、このレーザー光により共鳴的に二光子発光が誘起できると

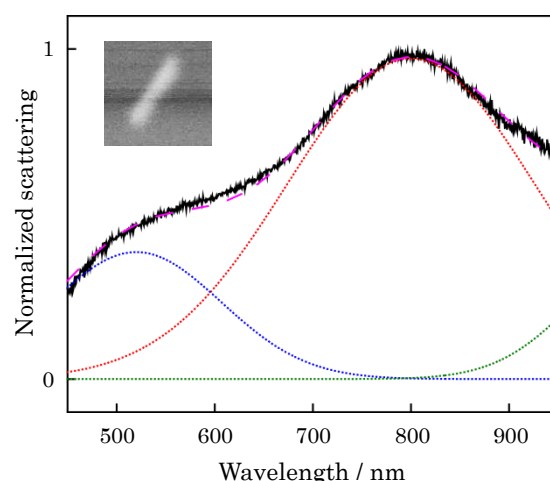


図 1. 金ナノロッド(直径 35 nm, 長さ 260 nm)の散乱スペクトル。実線は実測スペクトル、点線はガウス関数による成分分析の結果を示す。破線は各成分の加算曲線を示す。挿入図はロッドの電子顕微鏡像を示す。

考えられる。縦プラズモンモードのバンド幅は成分分析の結果から約 280 nm であることが分かる。スペクトルのバンド幅はプラズモンの位相緩和時間と関係し、観測されたバンド幅から位相緩和時間は 2.3 fs であることが明らかとなった。

図 2 に図 1 と同じ金ナノロッドにおいて測定した二光子発光強度の励起波長依存性を示す。発光強度はプラズモン共鳴波長付近で最大となることから、二光子発光はプラズモン共鳴により効率的に誘起されることが分かった。また二光子励起スペクトルのバンド幅は約 150 nm であり、散乱スペクトルのバンド幅 280 nm と比べて狭くなることが明らかとなった。これは非線形性に起因したバンド幅の減少と解釈される。

発光強度の入射偏光依存性の測定を行ったところ、入射偏光がロッドの長軸に平行な場合、すなわち縦方向のプラズモンモードが励起される条件で発光強度が最大になることが分かった。さらに発光強度は入射偏光角 θ に対して $\cos^4\theta$ の依存性を示した。一連の測定を異なるサイズの粒子に対して行ったところ、プラズモンの位相緩和時間が長いものは発光の入射偏光依存性が $\cos^2\theta$ になることが分かった。これらの粒子ではプラズモン共鳴が一光子励起されるため、二光子の励起過程では一光子の段階的な励起が起こると考えられる。したがって中間状態（プラズモン）の寿命により異なる入射偏光依存性が観測されたと解釈される。

図 3 に単一金ナノロッド(直径 40 nm, 長さ 130 nm)の二光子発光スペクトルを示す。波長 620 nm 付近のピークは金のバンド間遷移に帰属される。金ナノディスクの発光スペクトルは波長 620 nm 付近にショルダーが観測される。金の二光子発光はバンド間遷移に起因する。したがって観測される発光スペクトルは形状に依存しないと考えられる。金ナノロッドと金ナノディスクで観測された発光スペクトルの違いは、発光の放出過程でプラズモン共鳴が関与していることを示唆する。

以上の通り、金ナノ粒子の二光子誘起発光は励起および発光過程の両方においてプラズモンによる共鳴効果が関与することが明らかとなった。

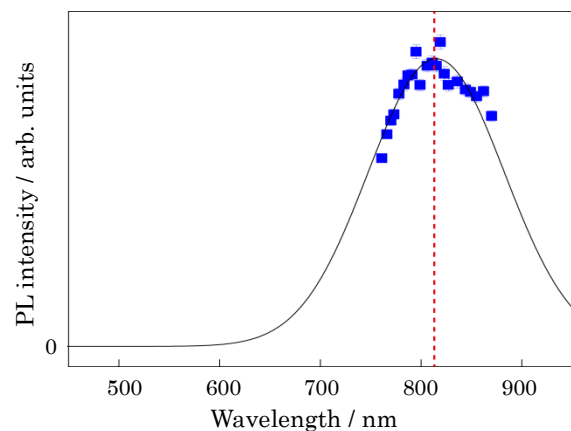


図 2. 金ナノロッド(直径 35 nm, 長さ 260 nm)の二光子発光強度の励起波長依存性。■は実測点、実線はガウス関数によるフィットの結果、破線はプラズモン共鳴波長を示す。

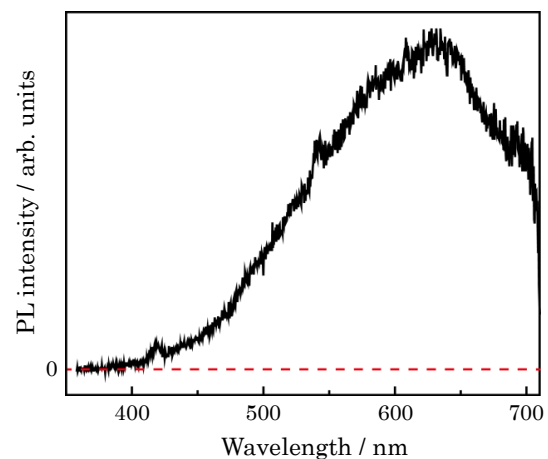


図 3. 金ナノロッド(直径 40 nm, 長さ 130 nm)の二光子発光スペクトル。破線はベースラインを示す。

水中に分散したペリレン微結晶のナノ秒パルスレーザー励起過渡温度上昇

(愛媛大院・理工) ○ 鹿間 孝太 , 石川 貴之 , 石橋 千英 , 朝日 剛

Transient temperature elevation of perylene microcrystals in water induced by nanosecond laser excitation

(Ehime Univ.) ○ Kohta Shikama, Takayuki Ishikawa, Yukihide Ishibashi, Tsuyoshi Asahi

【序】水中の有機微結晶に高強度パルスレーザーを照射すると、微結晶の温度が急激に上昇し、その結果、微結晶の粉碎やナノ粒子の噴出が起これらと考えられている。しかし、レーザー照射による微結晶の上昇温度やそのレーザー強度依存性は分かっていない。本研究では、水中に分散したペリレン微結晶とアントラセン微結晶について、ナノ秒レーザー励起による過渡温度上昇を蛍光スペクトル測定により見積もった。また、微結晶の過渡温度の時間変化を数値シミュレーションし、実験結果との比較と検討した。

【実験】再沈殿法により作製したペリレン微結晶(平均サイズ:400 nm)とアントラセン微結晶(平均サイズ:500 nm)の水懸濁液を試料とした。Nd³⁺:YAG ナノ秒パルスレーザーの第3高調波(励起波長 355 nm、パルス幅 5 ns、繰り返し 10 Hz)パルスレーザー光源として用いた。

蛍光スペクトル測定の実験装置の概略図を図1に示す。ペリスタポンプを用いて微結晶水分散液をフローセル(幅 3 mm, 光路長 2 mm, 高さ 20 mm)に流した。流速を調節することにより、微結晶に対してレーザーパルスが1発のみ照射される条件で測定を行った。試料からの蛍光をゲート付 ICCD 分光器に導き、蛍光スペクトルを測定した。

【結果・考察】蛍光スペクトルの形状はレーザー強度に依存して変化した。水分散液の温度を変化させた時の蛍光スペクトル形状との比較した結果、高強度のときの蛍光スペクトルは、高温時の蛍光スペクトルとよく一致した。すなわち、蛍光スペクトルの温度変化と比較することにより、ナノ秒レーザー励起時の有機微結晶の上昇温度を見積もることができると考えた。このようにして見積もった上昇温度のレーザー強度依存性を図2に示す。上昇温度はレーザー強度に比例せず、飽和傾向を示すことが分かった。また、同じレーザー強度では、ペリレン方がアントラセンに比べの上昇温度が高いことが分かった。

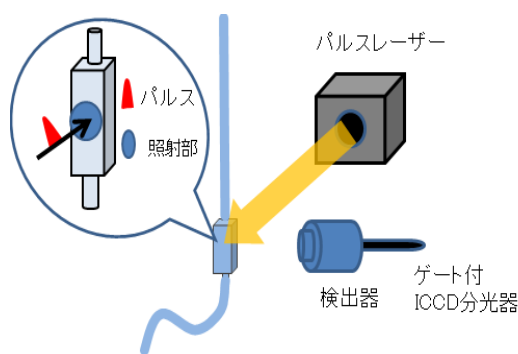


図1 実験装置の概略図

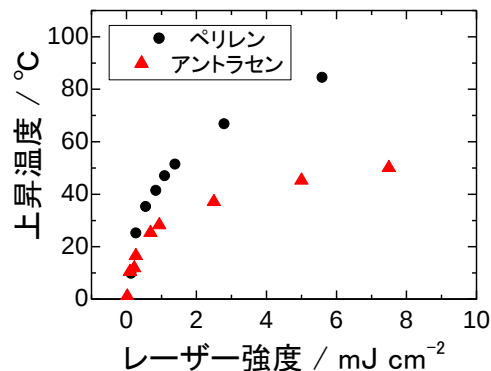


図2 パルスレーザー照射時の上昇温度の見積もり結果

次に、ナノ秒パルスレーザー励起による微結晶の温度上昇の数値シミュレーションについて述べる。微結晶の過渡温度の時間変化が、パルスレーザー励起による加熱と周りの水による冷却の効果によってあらわされると考え、1式を用いて計算した。

$$C \cdot \frac{d\Delta T}{dt} = Q_{(t)} - \frac{1}{\alpha} \cdot C \cdot \Delta T \cdots 1$$

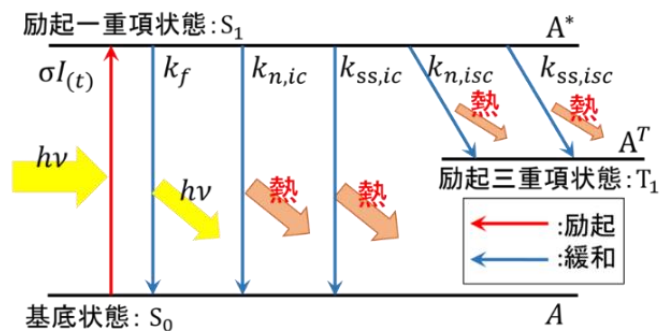


図3 数値シミュレーションで用いたエネルギー図

ここで、 C はモル熱容量 [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]、 $Q_{(t)}$ は吸収された光エネルギーのうち無輻射失活により熱化下エネルギー [W cm^{-3}]、 α は水による冷却の時定数 [ns]である。レーザー励起による加熱の時間変化を計算する際に仮定した分子のエネルギー準位図を図3に示す。分子の電子状態として、基底状態(S_0)、励起一重項状態(S_1)、励起三重項状態(T_1)を考えた。 S_0 の分子はレーザー光励起により S_1 に遷移し、 S_1 からの緩和過程として輻射失活、内部変換、項間交差、 S_1 - S_1 失活を考えた。項間交差により生成した T_1 は、ここで考えている時間領域(50 ns)内では S_0 へ緩和しないと仮定した。

ペリレン微結晶の過渡温度上昇のレーザー強度変化のシミュレーション結果の一例を表1と図4に示す。ここで、蛍光寿命を10 ns、蛍光収量を0.01、 S_1 - S_1 失活速度定数を $5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 α を10 nsとした。また、吸収断面積は $1.9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 、モル熱容量は $280 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とした。数値シミュレーションから、実験から求めた上昇温度を半定量的に再現することができた。冷却を無視した場合と比べ、上昇温度の最大値は、 α が10 nsで約半分、 α が5 nsで約1/3に低下することが分かった。また、上昇温度のレーザー強度依存性については、励起三重項状態の生成が重要であることが示唆された。図4には、励起三重項生成収量が0のときと50%のときのシミュレーション結果を示す。三重項生成による基底状態分子の枯渇により吸収飽和が起こり、その結果、上昇温度がレーザー強度に対して飽和傾向を示すと考えられる。

発表では、より詳細なシミュレーション結果を示し、ペリレンとアントラセンを比較、検討した結果を報告する。

表1 上昇温度のシミュレーション結果

	三重項生成なし	三重項生成あり	実験値
1 mJ cm^{-2}	26 $^{\circ}\text{C}$	20 $^{\circ}\text{C}$	50 $^{\circ}\text{C}$
5 mJ cm^{-2}	130 $^{\circ}\text{C}$	94 $^{\circ}\text{C}$	80 $^{\circ}\text{C}$

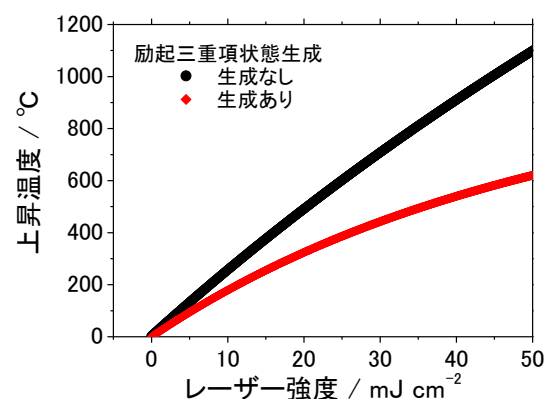


図4 上昇温度のレーザー強度変化のシミュレーション結果

Sn 基ナノ合金の作製と触媒応用

(九大院理¹, 九大 WPI-I2CNER², JST-CREST³) ○古賀由佳理¹, 渡邊亮太^{2,3},
貞清正彰^{2,3}, 山内美穂^{1,2,3}

Syntheses and catalytic applications of Sn-based nanoalloys

(Fac. Sci., Kyushu Univ.¹; WPI-I2CNER, Kyushu Univ.²; JST-CREST³)
○Yukari Koga¹, Ryota Watanabe^{2,3}, Masaaki Sadakiyo^{2,3}, Miho Yamauchi^{1,2,3}

【序論】現在、主要な温室効果ガスである CO₂ を還元し、有用成分として固定化する触媒の開発が行われている。Sn は CO₂ を還元する電極触媒として高い活性を示し、CO₂ の二及び一電子還元体であるギ酸や一酸化炭素にまで還元するが、触媒活性や耐久性に乏しいという問題がある。そこで、本研究では、合金化により Sn の触媒特性の向上を目指す。Sn に混合する元素として Fe および Cu に着目した。Fe はフィッシャートロプシュ反応などの触媒として利用されており、高い還元能を有している。一方、Cu は、Sn と同様に CO₂ 還元触媒として知られており、CO₂ から主に一酸化炭素を生成する。本研究では、Fe および Cu を固溶した Sn 基合金ナノ粒子を合成し、それらの構造と触媒特性を明らかにすることを目的とした。

【実験】各合金ナノ粒子は液相還元法により合成した。Fe-Sn 合金を作製するために、まず、Fe(acac)₃ (acac=アセチルアセトナート) および SnCl₂ をオレイルアミンに溶解させた溶液にカーボン担体（活性炭）を加え、窒素雰囲気下において 200 °C で攪拌することで前駆体を得た。次に、前駆体を H₂ 気流中で加熱還元することにより、カーボン担持 FeSn 合金ナノ粒子を作製した。Cu-Sn 合金は、Cu(acac)₂ および SnCl₂ をオレイルアミンに溶解させた溶液を、窒素雰囲気下において 185 °C で攪拌することで作製した。得られた試料の粉末 X 線回折 (XRPD) 測定と透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 観察、STEM-エネルギー分散型 X 線分析 (STEM-EDS) を行い、試料の構造・粒径等を評価した。また、CO₂ バブリング下におけるサイクリックボルタンメトリー等の電気化学的測定により、CO₂ 還元触媒反応の評価を行った。

【結果と考察】図 1 に、FeSn 前駆体を H₂ 気流中、500 °C で還元した FeSn 前駆体の TEM 像を示す。TEM 観察によりカーボン担体上に平均粒径 89±27 nm の粒子がよく分散して存在していることが確認された。さらに、STEM-EDS 測定により、Fe および Sn 原子が同一粒子内に均一に分布して存在していることが明らかとなった (図 2)。500 °C で還元した試料では、六方晶および正方晶に

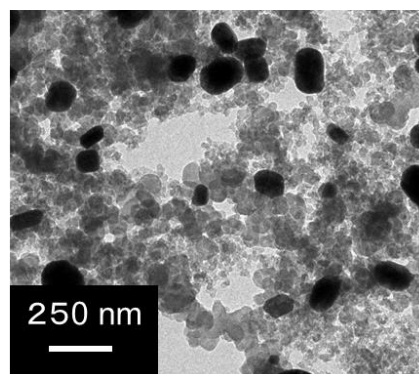


図 1. 水素還元処理した FeSn 合金ナノ粒子の TEM 像。

帰属される回折パターンが得られたことから、加熱還元処理により **Sn** および **Fe** が還元され、**FeSn** と **FeSn₂** の合金粒子が生成したことがわかった。さらに、リートベルト法によるプロファイル解析から、六方晶の **FeSn** 合金ナノ粒子を主成分とするカーボン担持 **FeSn** 合金ナノ粒子が作製されたことが明らかとなった。また、六方晶の **FeSn** には **Sn** の占有サイトに多くの欠陥が存在していることがわかった。これは、**Sn** が多い **FeSn₂** が同時に生成し、**Sn** 原子が不足したためと考えられる。

図 3 に、**Cu-Sn** 合金ナノ粒子の **TEM** 像を示す。粒子の平均粒径は 12 ± 2.1 nm であることが明らかとなった。**STEM-EDS** 測定結果から、得られた試料は、**Cu** ナノ粒子の周りを酸化した **Sn** が覆っているコアシェル型構造であることが明らかとなった (図 4)。当日は、より詳細な構造および電気化学的触媒活性評価について報告を行う。

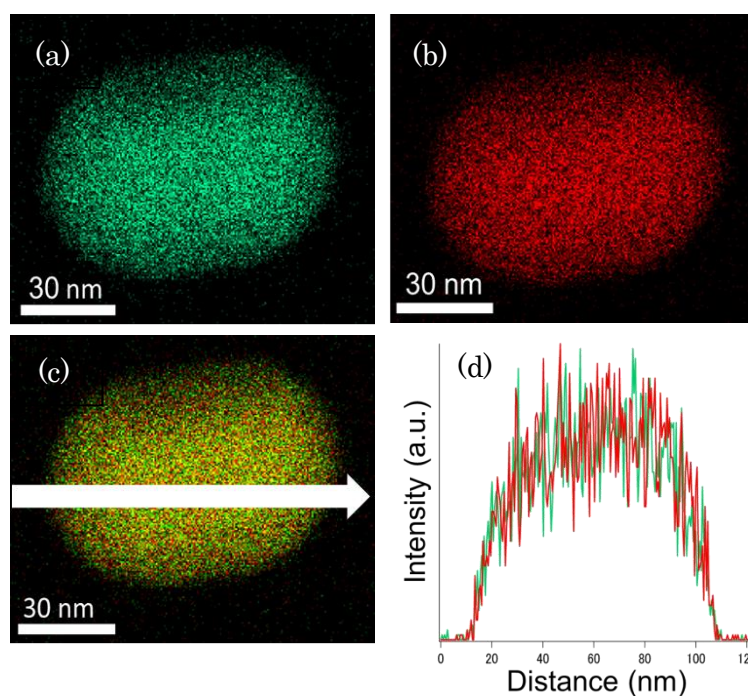


図 2. (a)**Sn** および(b)**Fe** の **STEM-EDS** 測定結果、(c)**Sn** および **Fe** の **STEM-EDS** 測定結果の overlap した図、(d) (c)の白線上で積分した線分析の結果

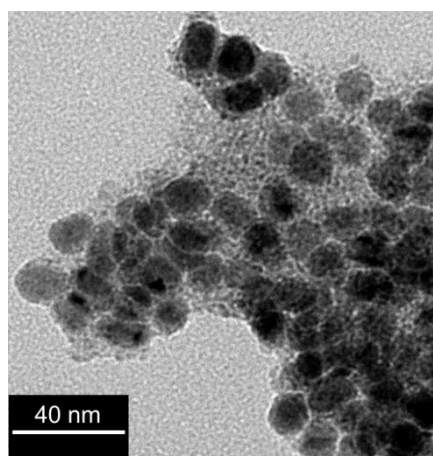


図 3. **Cu-Sn** 合金ナノ粒子の **TEM** 像.

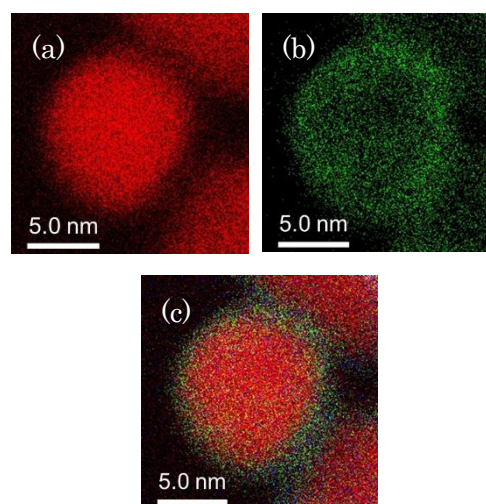


図 4. (a)**Cu** および(b)**Sn** の **STEM-EDS** 測定結果、(c)**Cu** および **Sn** を重ねた像.

銀フェニルアセチリドナノ結晶の不純物によるキラル誘起

(日大・文理)○伊藤 翔太, 十代 健

Silver acetylide nano helical structure induced by impurities

(Nihon Univ.)○Shota Ito, Ken Judai

【序】バルクには見られないナノサイズ特有の現象を研究するようになって久しいが、現在はそのサイズ制御に留まらず、ナノ粒子、ナノロッド、ナノシートなどの形状も制御にすることで独自の物理的・化学的特性の開発が目指されている。とりわけナノスケールでの螺旋構造の製作は、極小のコイル素子としての応用も視野に入れ、我々の研究室では重点的に取り組んでいる。本研究では銀フェニルアセチリドのナノ結晶に銀-*p*-トリルアセチリドを少量添加することで螺旋構造へと変化することを見出し、その生成機構の解明を行った。

一方、生体内では、蛋白質や DNA 等、ナノサイズの螺旋構造は一般的によく見られ、その右巻きか左巻きかの旋回方向は一方向である。これは蛋白質や DNA が片側のエナンチオマーから構成されていることに由来している。銀フェニルアセチリド分子は光学活性中心のないアキラルな分子であるが、その結晶はキラルな構造であるナノ螺旋を形成している。アキラル分子のナノ結晶でのキラリティー発現から、本研究は生物学におけるホモキラリティー問題の解決に繋がる可能性もある。

【実験方法】硝酸銀を出発物質として、トリエチルアミン存在下でエチニルベンゼン、*p*-エチニルトルエンを反応させ、銀フェニルアセチリドと銀-*p*-トリルアセチリドの粗結晶をそれぞれ得た。ナノ螺旋結晶は、再結晶を経由して形成している。元来不溶であるアセチリドをトリメチルホスフィンを用いてホスフィン錯体に変換し、トルエンに溶解させた。このとき正確にナノ結晶中の不純物量を決定するため、純度の高いホスフィン錯体を正確に混合してトルエン溶液を作成している。その後、トルエン溶液をエタノールで希釈することによりホスフィンを分離し、銀フェニルアセチリドのナノ結晶を得た。得られたナノ結晶の構造及び組成は走査型電子顕微鏡(SEM)観察、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)、粉末 X 線回折(XRD)により評価した。

【結果と考察】Fig.1 に不純物濃度 0%、つまり 100%銀フェニルアセチリドのナノ結晶の SEM 像を示す。100%の銀フェニルアセチリドではナノリボン形状を示し、そのリボン形状は全く捻じれていない。不純物が混合していない銀フェニルアセチリドの結晶は直線的である。

次に Fig.2(a)、(b)、(c)に不純物を添加したナノ結晶の SEM 像を示す。銀-*p*-トリルアセチリドを

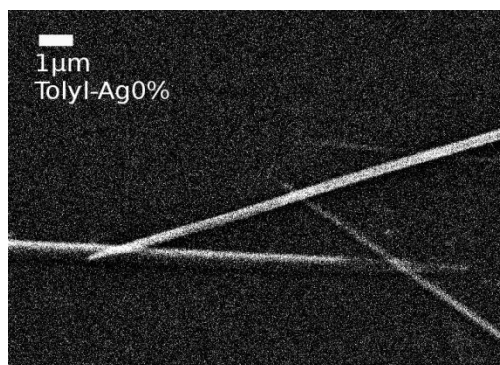


Fig.1 100%銀フェニルアセチリドの SEM 像

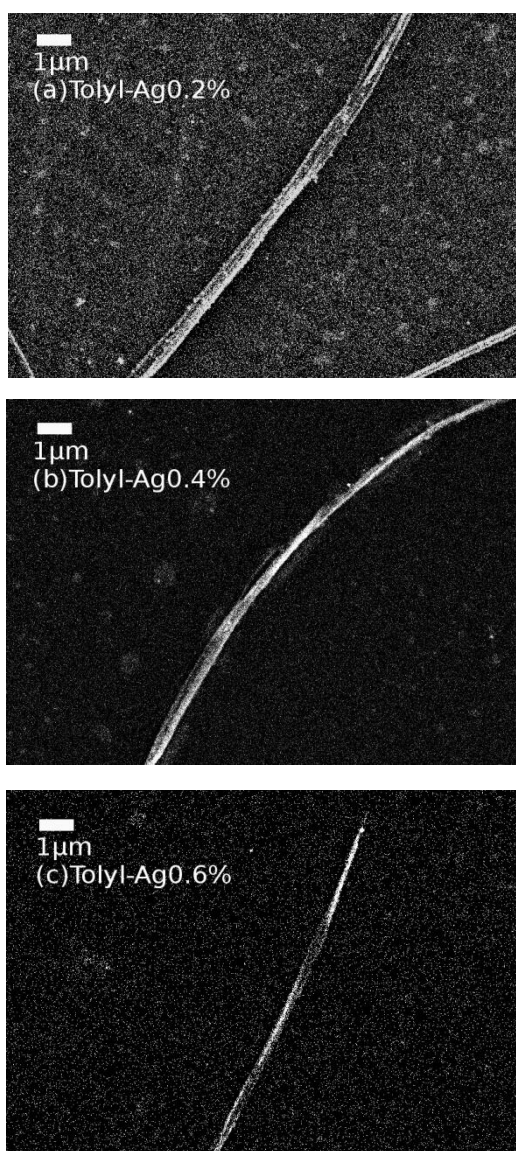


Fig.2 不純物濃度を変化させた銀フェニルアセチリドのSEM像

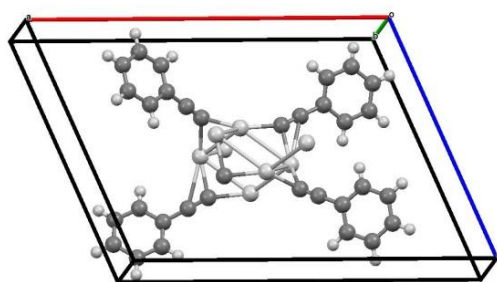


Fig.4 銀フェニルアセチリド結晶構造

加えると直線だったナノ構造は捻じれるようになり、濃度が増加するにしたがい、捻じれ具合も強くなっている。この捻じれた構造は結晶の長軸方向とは垂直にリボンが回転しており、一種の螺旋構造である。

粉末X線回折は、不純物濃度が0%、1.6%、3.2%のサンプルで測定した。(Fig.3) 銀フェニルアセチリドと銀-p-トリルアセチリドは完全に異なるX線回折のピークを与えている。また、螺旋誘起する不純物濃度より高い濃度においても銀フェニルアセチリドの粉末X線回折のピークシフトは見られなかった。これは極微量の不純物によって銀フェニルアセチリド結晶が螺旋構造へ誘起することを示唆している。

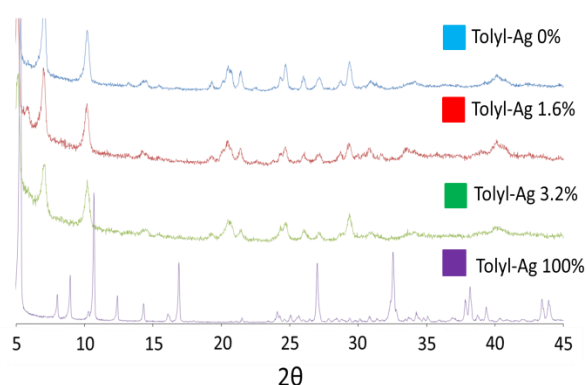


Fig.3 不純物濃度 0%、1.6%、3.2%、100%の銀フェニルアセチリドの粉末X線回折

銀フェニルアセチリドの結晶構造は既に報告例があり [1]、その構造を Fig.4 に示す。Fig.3 のX線回折パターンはこの結晶構造で説明できる。銀フェニルアセチリドは光学活性の持たないアキラルな分子であるが、その結晶では $P2_1$ のキラルな空間群に属している。銀フェニルアセチリド結晶に不純物として銀-p-トリルアセチリドを添加することによって螺旋構造へと変化するが、そもそも銀フェニルアセチリドの結晶がキラル結晶化を経て、右手系と左手系のキラリティーが発現していることも重要であると考えている。

TiO₂-LDH ナノ複合材料の合成と電極反応への応用

(九州大学 I2CNER) ○北野 翔, 山内美穂

Synthesis of TiO₂-LDH nanocomposite materials and their application to electrochemical reactions

(I2CNER, Kyushu University) ○Sho Kitano, Miho Yamauchi

【背景】層状複水酸化物 (Layered double hydroxide: LDH) は、2 種類以上の金属元素を含む 2 次元様水酸化物シートと層間水および層間アニオンで構成される粘土材料である。LDH は様々な機能を有しているが、中でも、正に帯電した水酸化物シートの電荷を補償するため層間に存在する交換性のアニオンに由来するアニオン交換機能は他の無機材料にはない特異的な性質である。層間に挿入されたアニオンは、水溶液中とは異なる化学ポテンシャルを有することが予想されるため、アニオンを基質とする電極反応において新たな反応経路が構築され、新規な電気化学反応を実現することが期待できる。本研究では LDH のアニオン交換能に着目し、電極触媒材料への応用を目的とする。LDH は電子伝導性が低いことから、電極反応を促進するために、電極材料として高い安定性をもつ半導体である TiO₂ との複合化を試みた。

【実験】LDH および TiO₂-LDH 複合材料は均一沈殿法により合成した。Mg(NO₃)₂・6H₂O、Al(NO₃)₃・9H₂O (Mg:Al = 3:1) および尿素を含む水溶液を 90°C の湯浴中で加熱攪拌し、沈殿物をろ過、洗浄して、層間アニオンが CO₃²⁻である炭酸型 LDH を得た (MA)。得られた MA をメタノールに懸濁させ、Ar ガスをバブリングしながら HClO₄ を加えることにより層間アニオンの交換を行い、ClO₄-型 LDH を得た (ClO-MA) ⁽¹⁾。

TiO₂-LDH 複合材料は、上記の水溶液に TiO₂ (JRC-TIO-8) を懸濁させ、同様の方法で合成した (MA/TiO₂, ClO-MA/TiO₂)。また、懸濁させる TiO₂ の量を変えることで、比率の異なる TiO₂-LDH 複合材料を合成した (LDH : TiO₂ = 4:1, 2:3, 1:3)。触媒の解析は、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、

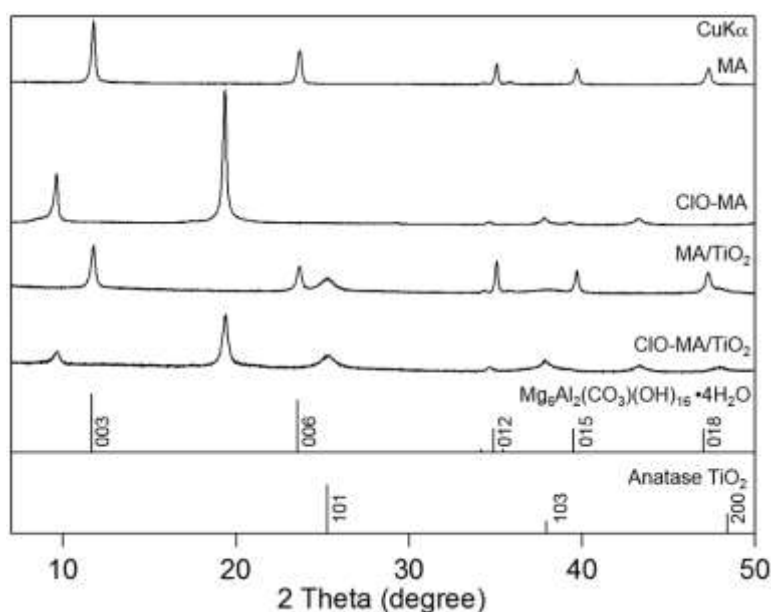


図 1. 合成した LDH 材料の XRD パターン.

透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定、紫外可視拡散反射分光 (UV/VIS) 測定により行った。電極反応は、カーボンフェルトに触媒を固定して作用極とし、参照電極として Ag/AgCl、対極として Pt の 3 電極を設置して行った。

【結果・考察】図 1 に示す XRD パターンから、合成した MA は Mg-Al 型 LDH ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) であることがわかった。また、MA/TiO₂ (LDH : TiO₂ = 4:1) ではアナタース型 TiO₂ と Mg-Al 型ハイドロタルサイトのパターンがみられたことから、TiO₂ 存在下でも均一沈殿法により LDH が生成し、複合材料が合成されたことがわかった。アニオン交換したサンプルは、LDH に起因するピークのみ低角側へシフトしたことから、TiO₂ の構造を変化させることなく、ClO₄ 型 LDH に変換されたことがわかった。

図 2 に示す TEM 像から、合成された MA は六角板形状であることがわかった。また、MA/TiO₂ (LDH : TiO₂ = 1:3) は、円盤に近い形状の LDH に TiO₂ の二次粒子が分散して複合された状態であることが明らかになった。ClO-MA においても六角板形状が確認されたことから、アニオン交換処理により MA の形状は変化しないことがわかった。また、ClO-MA/TiO₂ において、アニオン交換処理後も複合状態が維持されていることが明らかになった。比率の異なる MA/TiO₂

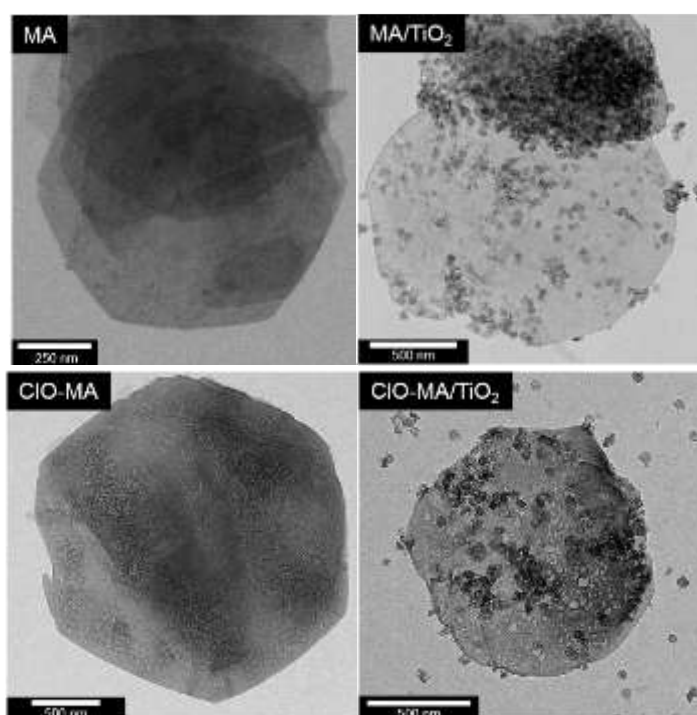


図 2. 合成したサンプルの TEM 像

においても、Mg-Al 型 LDH が合成され、複合化していることが XRD 測定により確認された。図 3 に示すように、ClO-MA/TiO₂ (LDH : TiO₂ = 1:3) を用いて、Ar 雰囲気下、2.5 M のグリコール酸ナトリウム水溶液中で LSV 測定を行ったところ、還元電流が観測された。

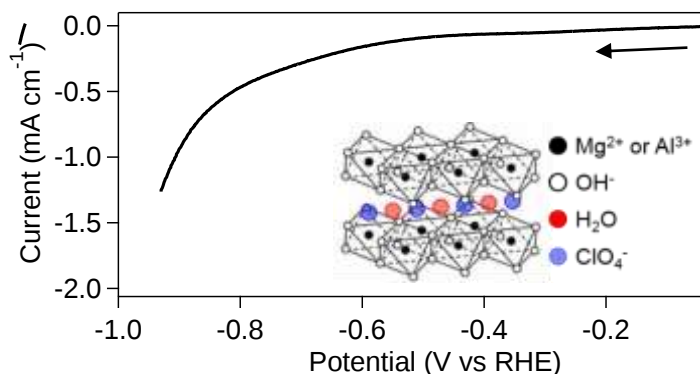


図 3. ClO-MA/TiO₂ 電極を用いた時の 2.5 M のグリコール酸ナトリウム水溶液中における電流－電圧曲線

SiC(000 $\bar{1}$)C 面上単層グラフェンアイランドのチップ増強ラマン分光解析

(関西学院大院 理工¹ 東京大学 生研²) 上村奨平¹、Sanpon Vantasin¹、久津間保徳¹、田中嘉人²、北濱康孝¹、金子忠昭¹、尾崎幸洋¹

Tip-enhanced Raman spectroscopy of monolayer graphene island grown on SiC (000 $\bar{1}$) C-face

(Kwansei Gakuin univ¹ Tokyo Univ²) Syohei Uemura¹, Sanpon Vantasin¹, Yasunori Kutuma¹, Yoshito Tanaka², Yasutaka Kitahama¹, Tadaaki Kaneko¹, Yukihiro Ozaki¹

【序】二次元結晶であるグラフェンは、電子・化学・機械的に高い特性を有する機能性材料であることから近年非常に注目を浴びている。その結晶性を評価するために、ラマン分光スペクトルの解析が広く用いられてきた。しかし、単層グラフェンとされてきたラマンスペクトルの形状やピーク位置は報告によって様々であり、ラマン測定した領域におけるグラフェンの層数や表面ナノ構造の評価は十分でなかった。本研究では、ナノメートルスケールでの高空間分解能を有するチップ増強ラマン散乱 (TERS) を含むラマン分光を用いて、SEM や AFM 観察等の方法により単層と評価されたエピタキシャルグラフェンアイランドの測定・解析を行い、ラマンスペクトルと構造との関係を明らかにした。

【実験】Si 蒸気圧エッチングした SiC(000 $\bar{1}$)C 面に対して、Si 分圧を閉じ込めグラフェン核形成及び成長をコントロールすることにより、SiC 表面上の欠陥を起点とした六角形型のエピタキシャルグラフェンアイランドを作製した (図 1)。ラマンマッピングは励起波長 514 nm、測定範囲 10 μm ×10 μm 、空間分解能 450nm で行った。TERS 測定には銀バルク探針を用い、励起波長 514 nm で行った。また、In-lens 検出器による SEM 観察及び AFM 観察によってアイランド表面を観察した。

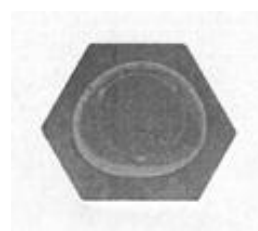


図 1 In-lens 検出器による SEM 観察像

【結果・考察】ラマンマッピングの結果から、グラフェンアイランドのエッジ及び内部において面内の格子欠陥に起因する D バンド (1350cm^{-1}) が見られず、作製したグラフェンは極めて結晶性が高いことを明らかにした。また、グラフェンの層数に比例する G' バンドの FWHM (半値幅) の値はアイランド全体にわたって均一であった。今回測定したグラフェンの G' バンドの FWHM の値 (27cm^{-1}) は、過去の文献¹⁾で単層とされる値 ($\sim 24\text{cm}^{-1}$) と異なっていたが、SEM (In-lens) 像のコントラスト及び AFM 像の高さ情報から単層であると確認されている。

先行研究においてグラフェン表面上に存在する Ridge ナノ構造によって G'バンドのピーク位置がシフトするという事が報告されている²⁾。そのことから、本研究における G'バンドの FWHM 値のブロード化もグラフェン表面上に存在する Ridge ナノ構造の影響であると考え、AFM 像を観察した所多数の Ridge ナノ構造が見られた。そこで、Ridge ナノ構造がラマンスペクトルに及ぼす影響について明らかにする為に、ラマンの回折限界を超え高空間分解能を有する TERS スペクトルの測定・解析を行った (図 2)。

各 TERS スペクトルの G'バンドのピーク位置と FWHM の値を、Ridge ナノ構造上と平面上の場合に分けてプロットしたところ Ridge ナノ構造上においてのみ、G'バンドのピークシフト及び FWHM の値のブロード化が見られた (図 3)。Ridge ナノ構造上の各測定点において歪みの影響が大きい点と小さい点を比べた所、FWHM 値に違いが見られたことから歪み以外の影響があることが示唆された。先行研究における G'バンドのピーク位置シフトの理由は歪みによるものとされているが、Far-field のラマンマッピングにおける G バンド (1580cm^{-1}) 及び G'バンドのピーク位置の関係から歪みとドーピング双方の影響が示唆された³⁾。本研究における TERS の空間分解能 (50nm) 以下の領域内でも歪みの方向またはドーピングの影響が異なるため、Ridge ナノ構造上での G'バンドの FWHM 値の違いが見られたと考えられる。

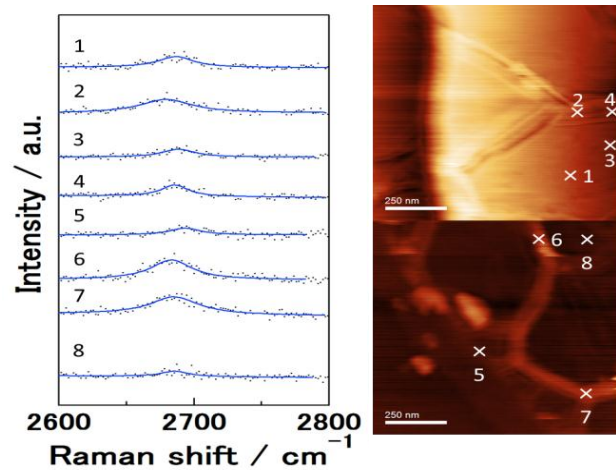


図 2 各測定点における TERS スペクトル (左) と AFM 像 (右)

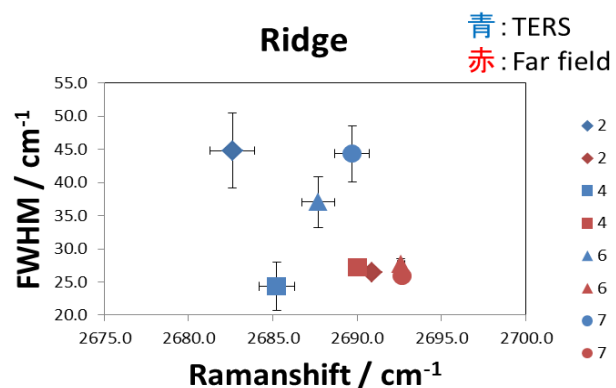


図 3 Ridge ナノ構造上における G'バンドのピーク位置と FWHM 値

本研究は科学技術振興機構 研究成果最適化支援プログラム ASTEP (AS2525017J) の成果である。

1) L.M.Malard *et al.*, *Physics Reports*, 473, (2009), 51-87

2) S. Vantasin *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 118, (2014), 25809

3) J. E. Lee *et al.*, *Nat. Commun.* 3, (2012), 1024

2P076

色素増感太陽電池の酸化チタン薄膜の階層化と電荷再結合防止処理

(城西大理) ○五味友希、鈴木彩音、高橋千晶、
立野 楊、藤谷拓夢、齊藤亜加音、見附孝一郎

Construction of hierarchical TiO₂ thin films and their surface passivation
preventing unwanted charge recombination reactions

(Josai Univ.) ○Tomoki Gomi, Ayane Suzuki, Chiaki Takahashi,
Yo Tatsuno, Takumu Fujia, Akane Saito, Koichiro Mitsuke

【序】地球温暖化の対策として二酸化炭素を発生しないクリーンエネルギーへの転換が注目を集めている。なかでも、太陽電池には、エネルギー源が枯渇しない、電気を使う現場で発電ができるなどのメリットがある。しかし、高純度シリコン製の太陽電池の生産には大規模な設備と多額の運転経費が必要である。そこで本研究では、低コストで製作できる色素増感太陽電池 DSSC に焦点を当て、アノード電極に含まれる酸化チタン TiO₂ 薄膜に関して、原料ペーストの調整と階層構造を工夫することで、エネルギー変換効率の向上を目指した。

【実験】市販のアナターゼ型 TiO₂ ナノ粒子、P90 (平均直径 $d \sim 15\text{nm}$) または P25 ($d \sim 25 - 30\text{ nm}$) に、分散媒、分散剤、安定剤などを添加した。¹⁾ この混合物をペイントシェーカーで 5 時間振とうし、自転公転ミキサーを用いて攪拌と脱泡を行った後、ホットスターラー上で溶媒を蒸発させてペースト化した。この手順で、P90 と P25 の混合比、分散媒となる酸の種類、攪拌・脱泡時間などの条件を変えることで、26 種類のペーストを作製した^{2,3)}。

導電性ガラス FTO 上に、スキージ法を用いて、これらの TiO₂ ペーストを 1 層から 3 層塗布し、450°C の電気炉で焼成した。複数層の薄膜を作る際には、次の層を塗る前に 120°C で 10 分間の乾燥作業を追加した。完成した TiO₂ 多層薄膜の上に、さらに $d \sim 400\text{ nm}$ の TiO₂ 粒子から成る光反射層 LRL を形成させた。以上の作業で作った 2 層から 4 層の構造の TiO₂ 薄膜に、溶液浸漬法で増感色素を吸着させ DSSC の陽極とした (Ru 錯体色素 N719 を使用)。一方、別の導電性ガラスに市販の白金ペーストを塗布・焼成したものを陰極とした。陽極と陰極をハイミランで接着し、その隙間にヨウ素系の酸化還元電解液 I^-/I_3^- を封じて電池とした。

陽極を塩化チタン水溶液 $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ に浸漬し焼成することで、TiO₂ の伝導帯電子と I_3^- または色素カチオン正孔 $\text{S}^+(\text{h})$ との再結合、もしくは FTO の伝導帯電子と I_3^- または $\text{S}^+(\text{h})$ との再結合を防止した。この表面保護の操作手順は、TiO₂ 薄膜作製に対して事前と事後の二回に分かれており、事前処理では 70°C の $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ に 0.5 時間、事後処理では 5°C で 1 時間浸漬した。

【結果と考察】(1) 2 層薄膜 [光電変換層 + LRL] : 代表的なペーストの作製条件と性能の一部を表 1 にまとめた。平均電力変換効率 $\bar{\eta}$ とは、同一ペーストから作った複数の DSSC の電力変換効率 η を平均した値である。個々の電池で比べると、ペースト 7 から作った電池が示した $\eta = 6.5\%$ が最高値であった。一方、 $\bar{\eta}$ の最高値はペースト 7 の 5.99% であった。したがって、P90 を含むペーストの場合、攪拌脱泡処理が η の上昇をもたらす可能性がある。これに対して

P25 のみ含むペーストでは、ペースト 2 の $\eta = 5.66\%$ が最大であることから、攪拌処理が η の低下を起こすことが示唆される。

(2) 3 層薄膜 [下部光電変換層+上部光電変換層+LRL] : 表 1 のペーストを 2 層重ねた階層構造を作製した。P90 を含むペーストの場合、下部層を塗布・焼成後に上部層を塗布・焼成すると、ひび割れや剥がれが生じ易くなる。³⁾ 今回、下部層の焼成を省略して、あとから 2 層まとめて焼成することで、比較的頑丈な多層薄膜ができることを新たに見出した。また、分散媒として酢酸の代わりに硝酸を加えることでも、ひび割れや剥がれを軽減することができた。³⁾ イオン液体BMIIを含む⁴⁾自作の電解液の場合は、 $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ の処理回数を増やすに連れて η が増加した。下部層の作製にペースト 7 を、上部層の作製にペースト 2 を用い、2 回の $\text{TiCl}_4(\text{aq})$ 処理をした場合に、 $\eta = 6.69\%$ の最高値が得られた。

(3) 4 層薄膜 [3 段の光電変換層+LRL] : ペースト 1 由来の下部層とペースト 2 由来の上部層の間に「重量比P90 : P27=7 : 3 の混合物」を含む中間層を挟んだ構造とした。3 層まとめて焼成する方法を適用することで、LRLを含めて 4 層にしても割れや剥がれは見られなくなった。しかし、 η は 3 層薄膜のDSSCに比べてむしろ低下した。

表 1. 自作ペーストの諸元の一部 (電解液 AN-50)

ペースト 番号	TiO ₂ 中の重量百分率		酸の種類 ^a	攪拌・脱泡処理時間		平均電力変換 効率 $\bar{\eta}$ / % ^b
	P90 / %	P25 / %		攪拌 / min	脱泡 / min	
1-I	100	0	A	0	0	4.73
2-J	0	100	A	0	0	5.66
3-C	30	70	A	0	0	4.90
4-R	100	0	N	0	0	4.69
5-X	0	100	DN	0	0	5.00
6-P	100	0	A	10	5	4.39
7-Q	100	0	A	10	15	5.99
8-L	100	0	A	0	25	4.72
9-T	0	100	A	10	5	3.20
10-U	0	100	A	10	15	3.81
11-M	0	100	A	0	25	5.51
12-V	30	70	A	10	5	5.42
13-W	100	0	DN	10	15	4.55
14-Z	0	100	DN	10	15	4.96

^aA : 氷酢酸、DN : 0.12M 硝酸、N : 濃硝酸。 ^b3 個以上の DSSC の平均値。

- 1) 野村、佐藤、見附、日本化学会春季年会 2013 年 3 月、講演番号 2PD-011.
- 2) 見附、齊藤、浅野、田中、秋田、日本化学会春季年会 2015 年 3 月、講演番号 2A6-04.
- 3) 齊藤亜加音、卒業論文、城西大学理学部 2015 年 3 月.
- 4) 3-butyl-1-methylimidazolium iodide

2P077

TiO₂ 担持 Ag@Pd コアシェルナノ微粒子触媒を用いた高効率ギ酸分解による水素生成

(九州大院・総理工¹, 九州大学・先端研² 九州大学・炭セ³) ○嶋本 大祐¹, 服部 真史², 吾郷 浩樹^{1,2}, 辻 正治³

Hydrogen Generation through Decomposition of Formic Acid using TiO₂ supported Ag@Pd Core-shell Nanocatalysts

(¹ Department of Applied Science for Electronics and Materials, Kyushu University,

² Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,

³ Research and Education Center of Carbon Resources, Kyushu University)

○Daisuke Shimamoto¹, Masashi Hattori², Hiroki ago^{1,2}, and Masaharu Tsuji³

【研究背景】 水素エネルギーは化石燃料に代わる新たなエネルギー源として注目されており、燃料電池技術と組み合わせることで、低炭素社会実現への応用が期待されている。しかし、水素は常温で気体である上、急激に燃焼する性質があるため、貯蔵・輸送に大きなスペースが必要となる。このことが水素燃料電池自動車などの普及のための課題となっている。この課題を解決するための画期的な技術として、液体燃料であるギ酸からオンサイトで水素を生成する技術が注目されている。ギ酸は高いエネルギー密度を有し、毒性が弱く安全に取り扱えるため、水素生成のための燃料源として期待されている。このようなギ酸分解からの水素生成用触媒として Ag コア Pd シェル (Ag@Pd) 微粒子が室温で高い活性を示すことが報告されている^[1]。この Ag@Pd 触媒の高い水素生成率は、コアの Ag から Pd シェルの電子移動に起因すると考えられている。

本研究では、マイクロ波加熱により Ag@Pd ナノ微粒子を TiO₂ ナノ微粒子上に担持させることで、TiO₂ から Ag@Pd 微粒子への電子移動を促進し、触媒活性の向上を図った。また、触媒合成時の溶媒やマイクロ波加熱条件を変えて、Ag@Pd/TiO₂ ナノ微粒子の水素発生触媒特性のさらなる向上を目指した。

【実験】 担持用の TiO₂ ナノ微粒子は、マイクロ波加熱法によって作製した。50 mL の 1-5 ペンタレンジオールにチタンテトライソプロポキシドを 0.9 mL 加え、攪拌しながらマイクロ波加熱装置(μ Reactor, 四国計測工業)にて 200 W の出力で 2 分間加熱した後、蒸留水を 2 mL 加え、再度 700 W の出力で 1 時間加熱して合成した。作製した TiO₂ 微粒子はエタノールで洗浄後、遠心分離しエチレングリコール(EG)中に再分散した。続いて、溶媒として EG を用い、二段階マイクロ波加熱によって Ag@Pd/TiO₂ ナノ微粒子触媒を合成した。一段階目として、再分散した TiO₂ 微粒子を 17.28 mg を加えた、15 mL の EG 分散液に 12.25 mg の硝酸銀、850 mg のポリビニルピロリドンを溶解した溶液を、Ar ガスでバブリングしながらマイクロ波加熱装置中で、50 W の出力で 20 分間加熱して Ag, TiO₂ 微粒子混合液を作製した。続いて二段階目として、作製した Ag, TiO₂ 微粒子混合液に、硝酸パラジウムを 16.5 mg を溶解した 2 mL の EG 溶液を添加し、250W で 10 分間加熱して Ag@Pd/TiO₂ 微粒子を作製した。また、同様に H₂O 溶媒中でも合成を行い比較した^[2]。

【結果と考察】 図 1 に作製した Ag@Pd/TiO₂ 微粒子の TEM による解析結果を示す。図 1(a, b)より、平均粒径約 5.0nm の Ag@Pd 微粒子が TiO₂ 微粒子上に担持していることが確認できる。また、図 1(c-e)の一粒子解析より、Pd シェルの厚みは 0.5nm 程度であることがわかった。

図 2 に作製した Ag@Pd 微粒子, Ag@Pd/TiO₂ 微粒子の XRD, XPS 解析結果を示す. 図 2(a)より, Ag@Pd/TiO₂ の Ag ピークが純粋な Ag ピーク($2\theta = 38.24^\circ, 44.40^\circ, 64.60^\circ, 77.60^\circ$)に比べてわずかに高角度側にシフトしており, 触媒作製時の加熱によって Ag と Pd が一部合金化している (Ag:Pd=82:18)ことが確認された. また図 2(b)より, Ag@Pd/TiO₂ 微粒子の Pd ピーク($3d_{3/2}, 3d_{5/2}$)が Ag@Pd 微粒子単独の Pd ピークに比べ低エネルギー側にシフトしており, TiO₂ から Pd へ電子の移動があることが確認された.

初期水素生成速度は, 図 3(a) に示す室温でギ酸を分解した際の生成ガス(H₂+CO₂)の経時変化により導出した. 導出した初期水素生成速度は, Ag@Pd 微粒子 1g に対して, Ag@Pd/TiO₂ 微粒子で 16.00 ± 0.89 L/gh, Ag@Pd 微粒子で 0.71 ± 0.06 L/gh であり, TiO₂ を担持することで水素生成速度が 23 倍増加することがわかった. このことから, TiO₂ 担体から Pd シェルへの電子移動が触媒活性の向上に寄与していると考えられる. 本発表では, さらに合成時の条件によって合金化を抑制した Ag@Pd/TiO₂ 微粒子との水素生成量の比較を報告したい.

【まとめ】 本研究では, マイクロ波加熱法により TiO₂ ナノ微粒子上に Ag@Pd ナノ微粒子を担持させることで, 触媒特性を大幅に向上させることに成功した. XPS のケミカルシフトより触媒活性化が TiO₂ 担体から Pd シェルへの電子移動に起因することが示唆された.

【参考文献】 [1] K. Tedsree, T. Li, S. Jones, C. W. A. Chan et al., *Nat. Nanotech.*, 6 (2011) 302. [2] M. Hattori, D. Shimamoto, H. Ago, M. Tsuji, *J. Mater. Chem. A*, 3, 10666 (2015).

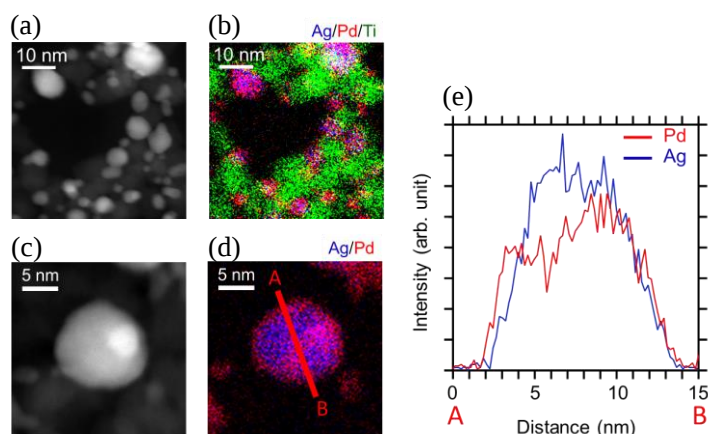


図 1 : Ag@Pd/TiO₂ 微粒子の (a,c)TEM 観察結果, (b,d)TEM-EDS 解析結果, (e)ライン分析結果.

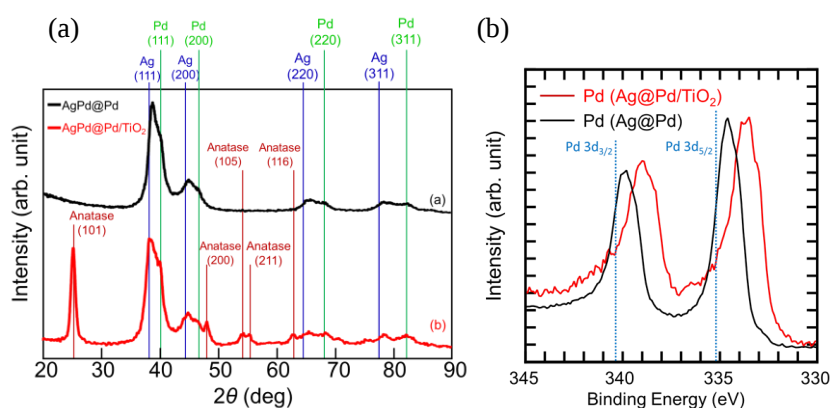


図 2 : Ag@Pd/TiO₂ 微粒子, Ag@Pd 微粒子の (a)XRD 解析結果, (b)XPS 解析結果.

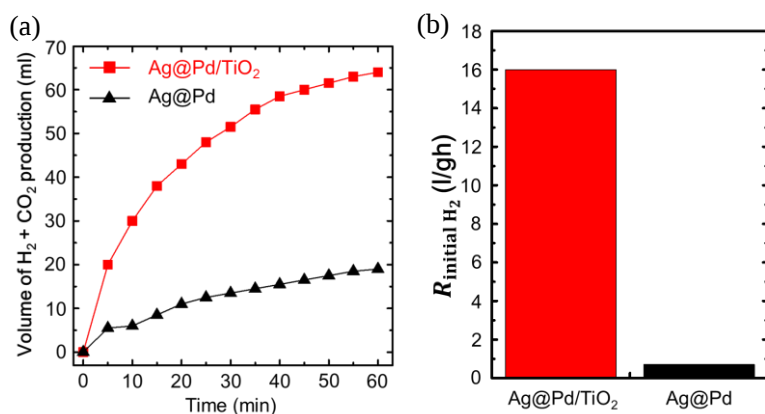


図 3 : Ag@Pd/TiO₂ 微粒子, Ag@Pd 微粒子の (a)ギ酸分解時の生成ガス量の経時変化, (b)初期水素生成速度

立方体および八面体型 Pd ナノ粒子の
水素吸蔵特性の違いに関する理論的検討

(お茶大院・人間文化創成科学¹, お茶大・基幹研究院², JST-CREST³)

○松田 彩¹, 森 寛敏^{2,3}

Theoretical consideration on difference in hydrogen absorbing character
between cubic and octahedral Pd nanoparticles

(Ochanomizu Univ.^{1,2} JST-CREST.³) ○Aya Matsuda¹, Hirotohi Mori^{2,3}

【序論】 水素エネルギーを運用する上で高密度に水素を貯蔵する水素吸蔵材料が求められている。この背景のもと、水素吸蔵特性を示す Pd ナノ粒子の水素吸蔵特性に関する研究がなされてきた。[1] 近年、Li らは (100) 面のみを露出させた立方体及び (111) 面のみを露出させた八面体 Pd ナノ粒子を合成し、その水素吸蔵特性について報告した。[2] Li らは Pd ナノ粒子の結晶面の違いによって水素吸蔵速度が異なることを見いだした。これは水素吸蔵特性の面依存性を示す結果であるが、その詳細に関する理論的な報告例はまだない。そこで本研究では、(1) 相対論的量子化学計算による立方体および八面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵経路解析、(2) 反応分子動力学計算から、両ナノ粒子中における水素の拡散係数の算出をおこなったので報告する。

【理論計算】

- (1) 水素吸蔵経路解析: Pd₁₀₈, Pd₈₅ をそれぞれ立方体および八面体構造を有する Pd ナノ粒子のモデルとした。ナノクラスターの連続的な電子状態を鑑み、Fermi 分布関数を用いた熱励起配置を考慮した電子状態計算を RI-PBE/def-SV(P) を用いて構造最適化計算をおこなった。得られた最適化構造に対して水素原子を配置し、水素吸蔵経路解析をおこなった。計算プログラムには TURBOMOLE 6.4 を用いた。
- (2) Pd ナノ粒子中の水素の拡散係数の算出: 両ナノ粒子の水素吸蔵速度の違いを Pd ナノ粒子中の水素の拡散係数の違いから考察する。そこで、両 Pd ナノ粒子内に水素原子を配置させたモデルを構築し、量子化学計算により最適化した反応性力場 ReaxFF を用いた分子動力学計算をおこない水素の拡散係数を算出した。また、拡散係数 D は、アインシュタインの関係式

$$\left\langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \right\rangle = 6D \cdot t$$

を用いて算出した。

【結果・考察】

(1) 水素吸蔵経路解析：(100) 面のみを露出させた立方体及び (111) 面のみを露出させた八面体 Pd ナノ粒子の構造最適化計算の結果を図 1 に示す。紙面の都合、(100)、(111) 面からの水素吸蔵経路の結果はここでは割愛するが、その結果から得られた結晶面の違いによる水素吸蔵経路の差異に関する考察をまとめる。Pd ナノ粒子内の最安定な水素吸蔵サイトである八面体 (O_h) サイトに至るまで、どちらの結晶面から水素を吸蔵させたかによって水素吸蔵経路は異なることが分かった。具体的には、

- ・(100) 面から：4 点フォローサイト→四面体 (T_d) サイト→ O_h サイト
- ・(111) 面から：3 点フォローサイト→ O_h サイト

という経路をそれぞれに対して得た。また、それぞれの吸着サイトから、ナノ粒子内へ吸蔵される際の、活性障壁も (111) 面から吸蔵させた場合の方が 約 0.40 eV 低く速度論的観点からも、(111) 面の方が水素吸蔵により有利な結晶面だと考えられる。当日は、(100) 面及び (111) 面が混在する Pd ナノ粒子の場合についても比較しつつ、水素吸蔵経路の違いについて議論する。

(2) Pd ナノ粒子中の水素の拡散係数の算出：Li らの報告より、水素濃度が低い (~ 0.20 H/M) 領域において、立方体、八面体 Pd ナノ粒子の水素吸蔵速度の際が大きいことが示されている。そこで、水素濃度が 0.05 H/M になるように水素を配置させ、ReaxFF での反応分子動力学計算を試みた。計算温度は 298 K である。図には、時間に対する平均二乗変位 (MSD) を示しそれぞれのナノ粒子の拡散係数を図 1 に示す。八面体 Pd ナノ粒子内の水素の拡散係数の方が大きくより速く水素吸蔵しうることを示され、定性的に実験事実を説明することができた。

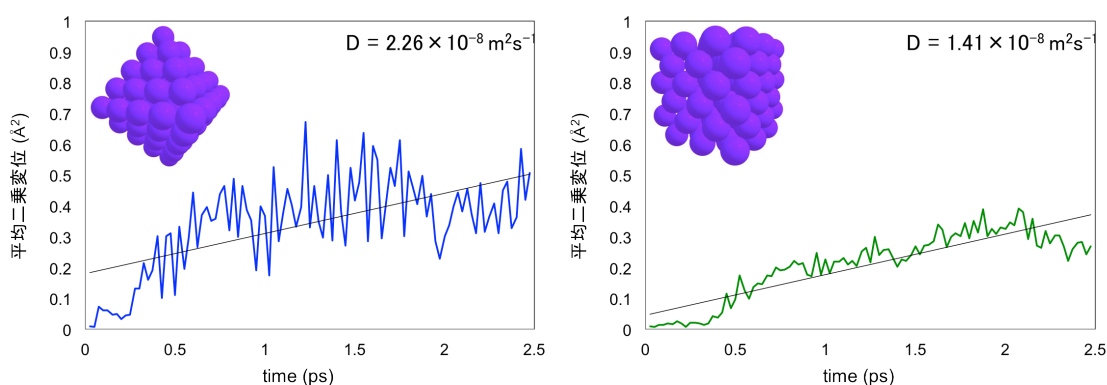


図 1. Pd ナノ粒子内の水素の拡散係数（左：八面体、右：立方体）

【参考文献】 [1] M. Yamauchi *et al.*, *Chem. Phys. Chem.*, **10**, 2566 (2009). [2] G. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 10222–10225 (2014).

【謝辞】本研究は科研費（特別研究員奨励費）及び JST-CREST の助成を受けて実施した。また、計算には自然科学研究機構計算科学研究センターの資源を利用させて頂いた。

Rh, Pt ナノロッドフレームの合成と生成機構

(九大・炭セ¹, 九大院・総理工², 九大院・統合新領域³, 九大・先端研⁴)○辻 正治¹, 中島幸範², 矢島淳彦³, 服部真史⁴

Synthesis of Rh and Pt nanorod frames and their growth mechanisms

(¹Int. Education and Research Center of Carbon Resources, ²Graduate School of Eng. Sci., ³Graduate School of Integrated Frontier Sci., ⁴Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University)○Masaharu Tsuji¹, Yukinori Nakashima², Atsuhiko Yajima³, Masashi Hattori⁴

【研究背景】

Rh, Pt 等の白金族ナノ微粒子は、環境浄化触媒として広く使用されている。しかし、白金族金属は埋蔵量が少なく、今後価格の高騰や供給不足が懸念されており、使用量の低減が求められている。この問題の解決手段の一つとして、比表面積が大きなナノフレームと呼ばれる骨組み状の中空構造が注目されている。従来、ナノフレームの作製法には、ガルバニック置換 (GR) 反応が用いられている。通常、形状制御が容易な Ag ナノ粒子をテンプレートとした GR 反応が中空構造の作製に使用されているが、Rh は酸化還元電位が低いため、GR 法による Rh ナノフレームの合成は困難である。本研究では、第 1 段階で Au ナノロッドをコア、Rh をシェルとする Au@Rh ナノロッドを合成し、第 2 段階でハロゲンイオンを用いた酸化的エッチングによりコアの Au ナノロッドを溶解させるという GR 法に代わる新規手法によりロッド状 Rh ナノフレームの合成を試みた。¹⁾発表では同様の方法で合成した Pt ナノフレームについても報告する。

【実験方法】

第 1 段階の Au@Rh ナノロッド合成は、15 ml の蒸留水中に 1.5×10^{-7} mol の Au ナノロッド (大日本塗料)、 9.0×10^{-5} mol の臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)、 7.5×10^{-7} mol の塩化ロジウム (RhCl_3) を加え、オイルバスを用いて 95°C まで加熱した後、還元剤として 7.5 mM のアスコルビン酸を 0.033 ml/min で 4 ml 加えながら 3 時間加熱・還元して合成した。第 2 段階の Rh フレーム合成は、第一段階で合成した Au@Rh ナノロッド分散液に、5 %HCl 水溶液 6ml を添加して、90°C で 12 時間加熱を行った。

【結果と考察】

図 1a1-d1 に第 1 段階で合成した Au@Rh ナノロッドの透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) による観察像を示す。図 1 より、ナノロ

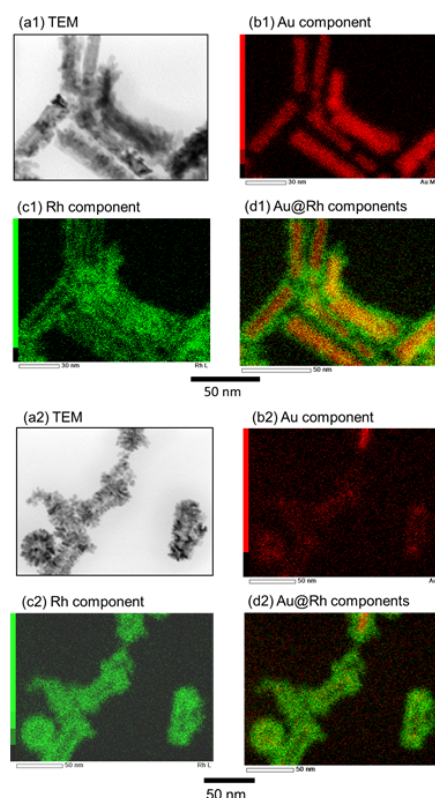


図 1. (a1-d1) Au@Rh ナノロッドの TEM, TEM-EDS 像, (a2-d2) Rh ナノフレームの TEM, TEM-EDS 像

ッドの中心部に Au, 側面部に Rh の元素が集中して分布していることから、Au@Rh ナノロッドの合成が確認できる。また、合成した Au@Rh ナノロッドの Rh シェルは表面に凹凸の多い形状であり、複数の Rh ナノ微粒子が繋がってシェル構造を形成していることが分かる。次に、第 2 段階の HCl 添加後の TEM、TEM-EDS 像を図 1a2-1d2 に示す。図から、ナノ微粒子の中心部が空洞になっており、フレイム構造が形成されていることが分かる。また、TEM-EDS の解析結果より、このフレイム構造の元素比率は $\text{Au} : \text{Rh} \approx 1 : 9$ であり、ほぼ Rh で構成されたナノフレイムを形成していることを確認した。また、様々な入射角度で生成物を TEM 観察した結果 (図 2)、入射角 0° では Rh ナノフレイムの辺が 2 辺のみ確認されたが、入射角 40° では、3 辺確認できた。このことから、合成したナノフレイムの構造は図 3 に示すような直方体の辺のみから成る構造が示唆された。図 4 に示す XRD 回折図において Au@Rh の Rh シェル成分には格子歪に起因するピークシフトとブロードニングが観測された。Rh シェルの歪は Au 溶解後、Rh フレイムが形成された後は解消されることが示唆された。これらの結果から、コア部分の Au と高次の不安定な側面上の歪を有する Rh シェルは、Au@Rh ナノロッド表面部の間隙から Cl^- , H^+ , O_2 が侵入し、溶解されるのに対して、低次の面上のエッジ部分の Rh シェルは溶解せず、Rh ナノフレイムが形成されると考えられる (図 3)。

【まとめ】

本研究では、通常の GR 反応の適用が困難な Rh のナノフレイムの新規合成法として Au@Rh ナノ微粒子から Au のみを溶解する新規合成法の開発に成功した。同様の手法で Pt ナノフレイムも合成できた。本手法は、これまでは合成困難であった新規金属ナノフレイムの合成法として応用が期待される。

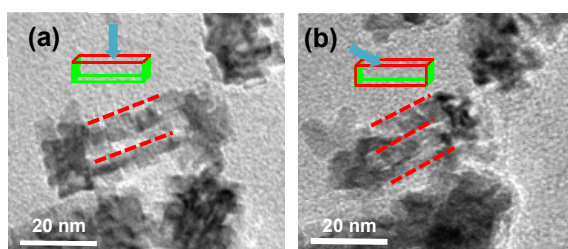


図 2. 入射角 (a) 0° , (b) 40° で測定した Rh ナノフレイムの TEM 像。

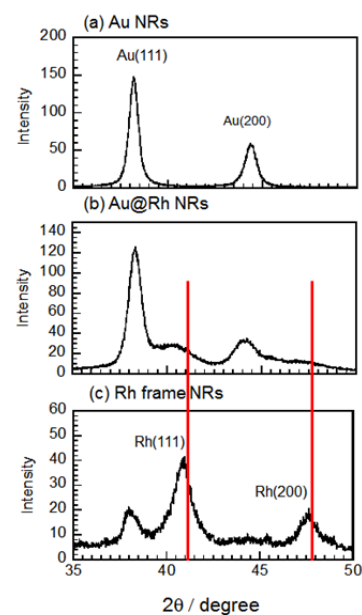


図 4. Au NRs, Au@Rh NRs, Rh フレイムの XRD パターン 赤線は Rh の標準ピーク位置

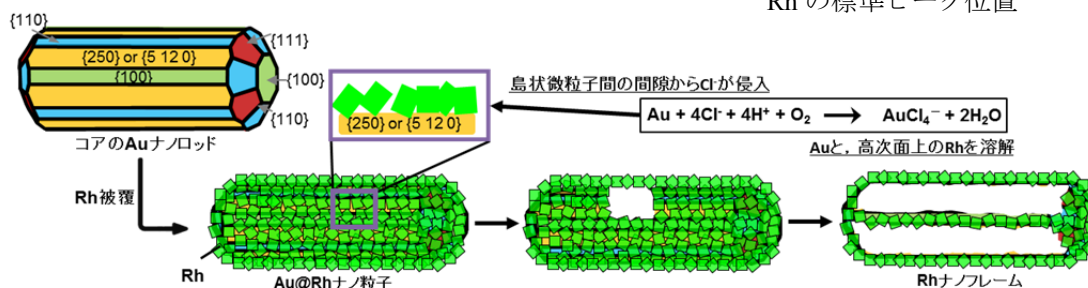


図 3. Rh ナノフレイムの生成機構。

2P080

外部電場によって整列する金ナノロッド-ポリマー 複合体の小角 X 線散乱測定

(愛知教育大¹, 千葉大院融合²) ○日野和之¹, 田中峻介¹, 森川功規¹, 鬼塚久生¹,
畠山義清², 森田剛²

Small-angle X-ray scattering measurements of gold nanorod-polymer composites aligned by an external electric field

(Aichi Univ. of Edu.¹, Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.²)
○Kazuyuki Hino¹, Shunsuke Tanaka¹, Kouki Morikawa¹, Hisao Oniduka¹,
Yoshikiyo Hatakeyama², Takeshi Morita²

【序】我々はこれまでに、液晶分子が結合した金ナノロッドに対して、外部電場を印加することによって、電場方向に配列させることを小角X線散乱（SAXS）測定により検討してきた。SAXS法は、ナノ粒子の大きさ、形、そして集合構造に関する情報を与える。外部電場を印加して、異方性のあるナノロッドを電場方向に配列させることができれば、電場方向にはロッド末端面が向くことでX線散乱に寄与する試料の実効体積が減少する。そのため、試料からのSAXS強度は減少する。液晶結合金ナノロッドの場合、電場印加によってSAXS強度が減少することを確認したが、減少率の再現性が十分に得られず、そのアスペクト比依存性などを明らかにする定量的な測定が課題であった。

そこで、電場印加の効果がもっと顕著に現れる系を探索した結果、液晶と同様にソフトな分子間相互作用を示すポリスチレンチオール（ポリマーチオールと略称、 $M_n=5.3 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.06$ ）を結合させた金ナノロッドを創製できた[1, 2]。本研究では、この複合体を流動性のある低分子量の標準ポリスチレンA-300（ $M_w=4.53 \times 10^2$, $M_w/M_n=1.17$ ）純液体に溶解し、その電場配向を吸収スペクトルおよびSAXS測定により調べることを目的とした。

【実験】シード成長法により作製した金ナノロッドの水溶液とポリマーチオールのTHF溶液を混合し攪拌させた。金ナノロッドの周りを保護している界面活性剤CTABがポリマーチオールに置換されると、金ナノロッドの溶解度が減少し沈殿が生じた。これを回収し、過剰のポリマーチオールをTHF-水混合溶媒で洗浄した。減圧乾燥後、試料を有機溶媒またはポリスチレン純液体に溶解させた。金ナノロッドのアスペクト比（AR, 長軸の長さ／短軸の長さ）が2および4の試料を用意した。試料の分散状態をTEM観察により確かめた。続いて、2枚のITO蒸着ガラス基板（厚さ150 $\mu\text{m} \times 2$ ）をスペーサーをはさんで貼り合わせて作製した電場印加用のセル（光路長300 μm ）に試料を入れ、直流電圧を0 Vから1500 Vまで印加して、吸収スペクトルおよびSAXS強度の変化を測定した。SAXS測定はPhoton Factory BL-6Aで行った。

【結果と考察】ポリマー結合金ナノロッドは様々な有機溶媒（トルエン、クロロホルム、THF, DMF）に溶解した。ナノロッドのプラズモン吸収波長は、溶媒の屈折率に依存し、屈折率が大きくなるほどより長波長側にシフトした。ここで、金ナノロッドの外部電場による配列構造の変化を観測するためには、例えばトルエンのような極性の低い溶媒中の方が有利である。なぜならば、極性の高い溶媒中では、電場を印加すると溶媒分子が電場と逆方向に並び合うことで反電場が発

生し、印加電場を打ち消して電場強度が十分に稼げないからである。しかしながら、現在用いている電場セルは上口部が開いており、トルエン溶媒が徐々に蒸発してしまうため、試料のトルエン溶液は実験に適さない。そこで、トルエンとよく似た分子構造をもち、かつ非極性であり、不揮発性の媒体として、流動性があり比較的低分子量のポリスチレンA-300を選択した。ポリマー結合金ナノロッドはA-300によく分散溶解した。図1にAR4ポリマー結合金ナノロッドポリスチレン溶液の吸収スペクトルの電場変化を示す。電場強度を上げると、短軸のプラズモン吸収ピークはわずかに増大し、長軸のプラズモン吸収ピークは大きく減少した。また、電場を切ると元の吸光度まで回復した。続いて、AR2およびAR4ポリマー結合金ナノロッドのSAXSプロファイルから求めた距離分布関数(DDF)の電場変化を示す(図2, 3)。電場強度の増加に対応してSAXS強度の系統的な減少を観測した。印加電圧が250 VのときにSAXS強度はいったん増大するが、このイレギュラーな変化は電場印加のサイクルを繰り返すうちにほとんど目立たなくなった。これは初めて電場を印加するときに生じる反電場の影響によるものかもしれない。

SAXS強度の減少は確認できたが、DDFのバンド形状の変化は確認できなかった。DDFはナノ粒子の集合構造を実空間で表すものであり、ゼロの軸との交点からは試料の最大長(長軸の長さ)が求められる。ここで、電場を印加しても最大長は変化しないことが分かる。DDFの変化の様子について考察するために、試料のトルエン溶液およびポリスチレン溶液をTEMグリッドに滴下して固定し、TEM観察を行った。その結果、トルエン溶媒では金ナノロッドは溶液の流れる方向に配向し、ナノロッド間の距離は20~30 nmであること、ポリスチレン溶媒では配向性はなく、ランダムに位置しており、ロッド間距離はトルエン溶媒の場合と比べて長く、40~50 nmであることが分かった。また、どちらの溶媒の場合でもナノロッドが集団を形成しているものと孤立しているものの、2つの分散状態を確認できた。これらの結果を合わせて考えると、ポリスチレン溶媒中では、電場を印加するとSAXS強度が減少することから、電場方向に配向しているナノロッドと、全体のDDFバンド形状の変化が見られないことから、電場方向に配向しないナノロッドが存在すると考えられる。今後の課題として、ナノロッドの可動性がより高いと考えられるトルエン溶媒中の電場変化を追究することを計画している。

【参考文献】

- [1] J. Fontana, PhD Thesis, Chemical Physics Interdisciplinary Program. Kent State University, Kent, OH (2010).
- [2] X. Zheng, J. Fontana, M. Pevnyi, M. Ignatenko, S. Wang, R. Vaia, P. Palfy-Muhoray, *J. Mater. Sci.* 47, 4914 (2012).

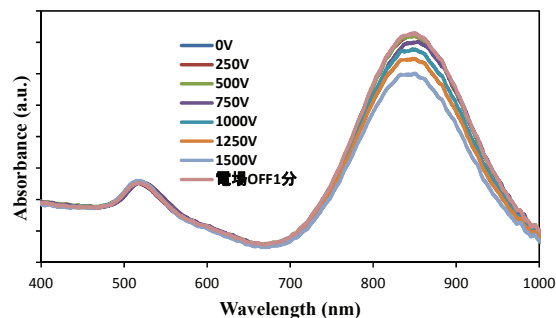


図1. AR4 ポリマー結合金ナノロッドの吸収スペクトルの電場変化

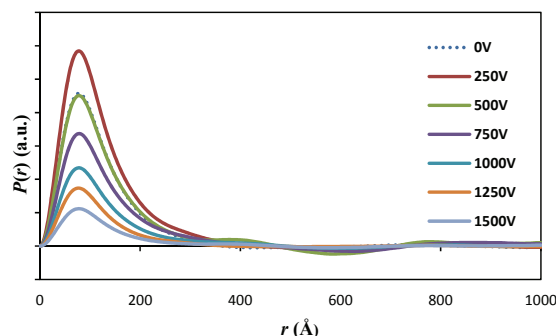


図2. AR2 ポリマー結合金ナノロッドのDDFの電場変化

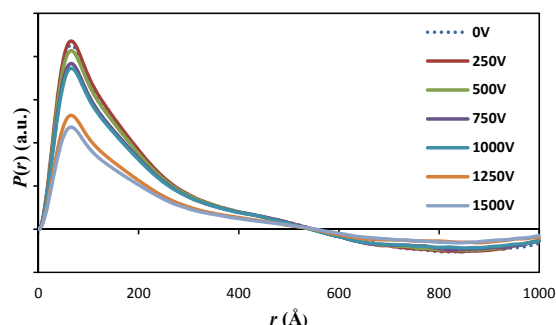


図3. AR4 ポリマー結合金ナノロッドのDDFの電場変化