有機半導体キャビティポラリトンのコヒーレント制御に向けて

(奈良先端大・物質) 〇水野 英之,香月 浩之,柳 久雄

Preparation for the Coherent Control of Organic Cavity Polariton OHideyuki Mizuno, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi (NAIST)

【はじめに】量子情報通信において光の情報を固体中に保持するための中核的な技術として、物 質の量子状態を制御することのできるコヒーレント制御法が注目されている。半導体量子井戸を 挟むように2枚のミラーを置くことで光子を中に閉じ込めることができ、このような構造を微小 共振器(マイクロキャビティ)と呼ぶ。キャビティ内に閉じ込めた光子と励起子を強結合させるこ とによって生成される準粒子である励起子ポラリトンは、有効質量が非常に小さいことや、閾値 以上の強度で励起を行い励起子ポラリトンが高密度になった場合にポラリトン凝縮と呼ばれる量 子凝縮により自発的なコヒーレンスを形成するというような特徴を示すことが知られている [1]。この自然発生的なコヒーレント状態はコヒーレント制御の対象として興味深い。これま で、室温において TDAF などの有機半導体ポリマー薄膜を用いたマイクロキャビティにおいて ポラリトン凝縮が観測されている[2].[3]。本研究では、有機半導体薄膜を用いたキャビティポラ リトン状態において形成されるポラリトン凝縮体を対象として、そ の状態を外部からのレーザー光照射でコヒーレント制御することを

最終目標とし、まず TDAF 薄膜を挟んだマイクロキャビティの作製 および励起子ポラリトンの観察を行った。



図 1: TDAF の分子構造

【実験】実験に使用するサンプルは2通りの方法で作成した。方法(1)では SiO₂と Ta₂O₅を石英 基板上に繰り返しスパッタした反射率 90 %の DBR ミラーを基板として用い、DBR 上に真空蒸 着法で有機半導体 TDAF(図 1)の薄膜を作製し、もう1枚の DBR で TDAF 薄膜を挟んでマイク ロキャビティを作製した。方法(2)では同様のミラーで先に空のキャビティを作成しておき、溶 液中に溶かした TDAF 分子を隙間に浸透させ、その後溶媒を蒸発させることにより作成した。 (2)の手法ではより結晶性のよいサンプルが生成される傾向があるが、厚さの制御が困難とな る。次に、白色光源を用いて TDAF マイクロキャビティの角度依存反射スペクトルを測定し、 最後に波長355 nmのナノ秒励起レーザーを光源として用いてマイクロキャビティからの発光ス ペクトルの角度分解測定を行った。

【結果と考察】TDAF 薄膜の発光・吸収スペクトルを図2に示す。吸収スペクトルにおいて、約

3.3 eV 付近にブロードなピークを観測すること ができた。また、振動準位に起因する複数の構 造を持った発光スペクトルが見られた[2]。次に キャビティ内における光子・励起子結合状態の 分散関係を観察するために角度依存反射スペク トル(図 3)及び角度分解発光スペクトル(図 4)を 測定した。角度依存反射スペクトルでは、DBR の高反射率帯域において、角度すなわち運動量 が大きくなるにつれて高エネルギー側へシフト



図2:TDAF 薄膜の発光・吸収スペクトル

するディップが観測された。4つのディップがポラリトンの分散曲線の各分枝に対応している可 能性があるが、詳細は現在解析中である。角度分解発光スペクトルにおいては、非共鳴的に励起 されたエネルギーは短時間でより低エネルギーのポラリトン分枝に緩和するために、通常下方の ポラリトン分枝からの発光しか見えない[4]。図4で2.8 eV 周辺を底に観測されている曲線がそ れに対応していると考えられる。より明確な強結合状態を生成するためには、薄膜の厚さの評価 を行い、キャビティフォトンと効率よく結合するような薄膜を作製することが重要となる。現在 使用しているナノ秒励起レーザーでは、十分な強度で励起をする以前にサンプルが破壊されてし まうために、強度依存性の測定では凝縮体の形成は観測できていない。今後、超短パルス光源を 用いて、励起光強度によって発光の分散曲線がどのように変化するかを観測する予定である。



[1] Kasprzak, J. et al. Nature 443, 409-414 (2006).

- [2] Daskalakis, K. S. et al. Nature Mater. 13, 271–278 (2014).
- [3] Plumhof, J. D. et al. *Nature Mater.* 13, 247–252 (2014).
- [4] Kena-Cohen, S. et al. Phys. Rev. B 78, 153102 (2008).

FMO 計算による粗視化シミュレーションパラメータの算定の試み (立教大理¹, 東大生産研², JSOL³) 。奥脇 弘次¹,川田 修太郎¹,望月 祐志^{1,2},大畠 広介³,小沢 拓³ "Evaluations for CG simulation parameters based on FMO calculations" (Rikkyo Univ. Fac. Sci.¹, Univ. Tokyo, IIS.², JSOL³)

OKouji Okuwaki¹, Kawada Shutaro¹, Yuji Mochizuki^{1,2}, Kousuke Ohata³, Taku Ozawa³

【緒言】 フラグメント分子軌道(FMO)法[1-3]は、巨大分子系を適当なフラグメント単位に分割 し、並列処理を駆使して量子論的計算を実用的に行える手法として知られている。FMO 計算から はフラグメント間の相互作用エネルギー等の詳細解析に有用な情報が得られ、ナノバイオ系や非 バイオ系への適用も図られつつある[2,3]。こうした中、私たちは独自のプログラム ABINIT-MP[3] を高分子モデリングの分野でも利用すべく研究開発を進めている。その端緒として、高分子の相 分離挙動のシミュレーションに重要な粗視化セグメント間の相互作用を表現するχパラメータ [4]を、FMO 計算のフラグメント間の相互作用エネルギー(IFIE)から算定する試みを紹介する。

【FMO 計算と IFIE】 フラグメントの単体(モノマー)と対(ダイマー)から構成する基本の FMO スキーム(FMO2)では、系のエネルギーは以下のように与えられる[1-3]。

$$E_{(FMO2)} = \sum_{I>J} E_{IJ} - (N-2) \sum_{I} E_{I} = \sum_{I>J} \Delta E_{IJ} + \sum_{I} E'_{I}$$
(1)

ここで、*IJ*はフラグメント番号を指定し、*N*はフラグメントの総数である。また、*E*⁴は環境ポテ ンシャルの寄与を省いた形式的な単体フラグメントのエネルギーで、Δ*E*_Uが対象系の解析に有益 なフラグメント間の相互作用エネルギー(IFIE)[3]である。多くの場合、基本の Hartree-Fock 法 (HF)を超えて 2 次摂動論(MP2)レベルでの計算を行えば分散力の寄与が取り込めるため、IFIE と して妥当な値が得られることが分かっている[1-3]。

【 χ パラメータ】 Fan らは Flory-Huggins 理論に基づいた手法で、ポリマーを構成する基本単位をセグメントとして抽出し、2成分のセグメント対間の有効相互作用(P_{11}, P_{12}, P_{22})項から以下の式で χ を定義している[4]

$$\chi = \frac{Z\Delta P_{12}}{RT}$$
(2)
$$\Delta P_{12} = P_{12} - \frac{1}{2}(P_{11} + P_{22})$$
(3)

P_i項はセグメント対間の配座を網羅的に計算し、Metropolis Monte Carlo 法で採用された配座平 均をとることで、各温度で算出される。Z は配位数と呼ばれ、一つのセグメント周りに配位出来 る相手セグメントの数を表す。過去の研究では、有効相互作用エネルギー項を古典力場によって 見積もっていたが、分極や電荷移動が本質的な系では古典描像の限界によって信頼性が低下する 問題が生じていた。そこで、量子計算である FMO 法に基づく IFIE を用いて ΔP₁₂ を評価した。

【テスト系での試算】 Fan ら[4]により検証されている例題、①ヘキサン・ニトロベンゼン(溶媒-溶媒系)、②ジイソブチルケトン・ポリイソブチレン(溶媒・ポリマー系)について 1000~10000 配座 を生成して χ パラメータの算定を行った。配座生成と Z の評価については J-OCTA[5]の機能を用 い、IFIE は FMO2-MP2 レベルで ABINIT-MP プログラム[3]を使って計算した。





Table1. ジイソブチルケトン・ポリイソブチレン系の分子量ごとの臨界温度の比較

	Tcr. (K)	
Mol. Wgt	Exptl.	Present
22,700	292	330
285,000	319	350
6,000,000	329	360

Fig.1 に①のχパラメータのプロットを与えるが、 FMO 計算の結果は参照となる古典力場計算と良い 対応関係が得られていることが見てとれる。なお、 有効相互作用エネルギーを PIEDA[7]で成分毎に見

ると、セグメントの配置によっては古典の描像と若干異なる場合も確認されている。

次に、FMO 計算による χ を使って臨界温度を算定した②の結果を Table 1 にまとめるが、実験 値との一致は十分に及第である。ここでは紙面的に示せないが、Fan ら[4]の例題③ポリイソプレ ン・ポリスチレン(ポリマー・ポリマー系)でも良好な結果が得られている。これらの基本検証より、 FMO による χ 算定のプロトコルは確立出来たと考えている。

【ナフィオン系での試行】 燃料電池などのイオン交換膜に関わるナフィオンについて、先行論 文[8]を元に3つの部位に区切り、それらと水4分子間のχパラメータ計算を系統的にを行った。 得られたχを基にDPDシミュレーション[9]を行ったところ、Fig.2に示すように、水分子がスル ホン酸末端に集まってミクロ相分離を起こし、海島構造が作られている様子が再現された。



Fig.2. ナフィオンの構造式と DPD シミュレーションの様子

【その他】 より定量的な x パラメータの算定に向け、配座生成の手法、配座数 Z の評価も含め て改善を進めている。当日は、ポリエチレングリコール系などの結果も紹介する予定である。

【謝辞】 本研究開発は、「HPCI 戦略プログラム 分野 4」と「フラッグシップ-2020 プロジェクト 課題⑥」から支援を受けている。また、ご協力・議論をいただいた福澤薫氏に深謝する。

【文献】[1] "The Fragment Molecular Orbital Method: Practical Applications to Large Molecular Systems", (2009, CRC). [2] D. G. Fedorov et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 7562. [3] S. Tanaka, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10310. [4] C. F. Fan et al., *Macromolecules* 25 (1992) 3667. [5] http://www.j-octa.com/jp/. [7] D. G. Fedrov et al., *J. Comp. Chem.* 28 (2007) 222. [8] Yamamoto et al., *Polymer J.* 6 (2003) 519. [9]. R.D.Groot et al., *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 4423.

単一分子分光による色素-酸化チタン界面電荷移動ダイナミクスの解明

(立教大院理) 〇海野 紹・三井 正明

Elucidation of interfacial charge transfer dynamics between dyes and TiO₂ films using single-molecule spectroscopy.

(Rikkyo Univ.) OUNNO, Aki; MITSUI, Masaaki

【序】有機色素と金属酸化物半導体間の界面電荷移動(ICT)は、色素増感太陽電池 や光触媒などの性能を決定づける重要な素過程である。その反応性は半導体表面構造 や色素吸着形態など様々な因子に依存し、高い不均一性を伴うことがよく知られてい る。近年、このような ICT 過程における不均一性を理解するため、単一分子蛍光分光 (SMFS)を用いた研究が行われるようになり、ICT に基づく蛍光ブリンキングの ontime, off-time 分布がべき乗則関数に従うことが報告された¹⁾。べき乗則に従う分布の 発現機構として、電荷トンネリングモデルや電荷拡散モデルなど様々なモデルが提唱 されているが、on-time, off-time 分布を様々な条件下で取得し、それらに対してロバス トな統計解析を行った研究例はほとんどなく、実験的な情報が不足しているのが現状 である。そこで本研究では、結晶構造の異なる TiO2 微粒子(アナターゼ、ルチル、ブ ルッカイト)に化学吸着させた Atto 色素の蛍光ブリンキングの on-time, off-time 分布 に対して詳細な統計解析と考察を行うことで、ICT 過程に関する新たな知見を得るこ とに取り組んだ。

【実験】アナターゼ、ルチル、ブルッカイト型 TiO₂(以下、A-, R-, B-TiO₂)微粒子 の分散溶液に、Atto647N 色素の極低濃度溶液を加えた混合溶液を、カバーガラス上 にスピンコートして試料基板を作製した。SMFS 測定では直線偏光のピコ秒パルス レーザー(波長 632 nm、繰返し 10 MHz、パルス幅 32 ps)を励起光に用い、蛍光 イメージ中の任意の1分子に照射し続け、蛍光強度・蛍光スペクトル・蛍光寿命の 時間変化を並列測定した。測定はすべて真空中(<10⁻² Pa)の室温下で行った。ま た、確率密度分布の解析においては、Atto 分子の項間交差による影響を考慮するこ とで ICT 過程のみに基づく分布を抽出し、その分布に対してモデル関数によるフィ ッティングを行った

[a] Wang, Y.; H. P. Lu, H. P. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1479; [b] Wu, X.; Yeow, E. K. L. et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 7379; [c] Schirra, L. K. et al., *J. Chem. Phys.* 2009, 131, 124702.
 (c) Chen, W-C.; Marcus, R. A.; *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 15782.

【結果と考察】A-TiO₂ 微粒子に吸着した Atto647N 単一分子の蛍光強度の時間変化を Fig.1 に示す。A-, R-, B-TiO₂ 全ての系において Fig.1 のようなスパイク型の短い on-time と数秒 以上の長い off-time が主に観測された。ガラス 表面上の Atto647N 色素は項間交差に基づく 0.1 ~ 30 ms 程度のタイムスケールの蛍光ブリンキ ングを示すことから、観測されたブリンキング は、色素と TiO₂粒子間の ICT 反応に基づくもの と解釈される。Fig.2 に、A-, R-TiO₂粒子表面上 の Atto647N に対して得られた on-time および



Fig.1 Fluorescence intensity time trace (bin time = 10 ms) of a single Atto647N molecule on an A-TiO₂ particle.

off-time の確率密度分布を示す。全ての分布はべき乗則関数 ($t_{on/off}$ ^{monorf}) でよく再現さ れ、得られたべき乗則指数 m の値は on-time のみ表面構造による違いが生じた。焼結 した A-TiO₂膜や共吸着種を添加した系においても、 m_{off} は作製条件によらずほぼ一定、 m_{on} は作製条件によって値が変動するという類似した結果が得られている³⁾。よって、 これらの結果と Chen らの電荷拡散モデルを考慮することにより²⁾、off-time 分布が TiO₂中の電子拡散に支配され、その拡散時間の分布は表面構造にほとんど依存してい ないことが分かった。一方、on-time 分布には表面構造依存性がみられ、 m_{on} の値がよ り大きい R-TiO₂の方が A-TiO₂よりも相対的に電子注入の反応性が高いことが示唆さ れた。



Fig.2 Weighted probability density distributions of (a) on-time and (b) off-time for Atto647N adsorbed on A-TiO₂ (50 molecules) and R-TiO₂ (65 molecules). The solid lines display the least-square fits to power-laws.

3) 海野 紹、三井 正明、日本化学会第 95 回春季年会、4H2-27

色素増感太陽電池への応用を目指した

硫酸化フラーレン LB 膜電極の作成と性能評価

(¹分子研、²総研大、³愛知教育大) 〇片柳英樹 ^{1,2}、川井若葉 ³、久野史絵 ³、日野和之 ³、三浦浩治 ³

Fabrication of LB film electrodes of sulfonated fullerenes and evaluation of their feasibility for the dye-sensitized solar cells

(¹Inst. Mol. Sci., ²SOKENDAI, ³Aichi Univ. of Edu.) •Hideki Katayanagi^{1,2}, Wakaba Kawai³, Shie Kuno³, Kazuyuki Hino³, Kouji Miura³

【序】色素増感太陽電池(DSSC)は、発電を担う負極(作用極)と電子を発電系に戻す正極(対極) とで電解液をはさんで封止した構造を持つ。対極には通常白金薄膜が用いられるが、白金は 高価な希少資源であり、また電解液中に溶出して作用極を被毒し、電池セルの寿命を短くし てしまうため、白金に代わる対極材料の開発が望まれている。炭素材料は、触媒活性や電解 液への不溶性等の観点から有望視され、カーボンナノチューブ等の新奇材料の利用研究も進 んでいる。一方、同様の炭素材料であるフラーレンは、特徴的な電気物性が期待されるもの の、電極薄膜としての利用においては、滴下・乾燥法のような簡便な湿式成膜法ではその配 列や配向が制御できず、充分な性能が発揮されなかった。そこで、フラーレン同士の分子間 相互作用よりも強力な親水性を持つ硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体を対象にす ることを考えた。これを材料に用いて、湿式で簡便に薄膜を作成できる Langmuir-Blodgett(LB) 法により、規則的な配列と配向性を持った炭素材料薄膜(LB 膜)の作成を試み、その DSSC 対 極としての性能評価を行った。

【実験】硫酸化フラーレンの合成は以下のように行った。まずクロロ酢酸と対応するヒドロ キシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加えて加熱還流し、 N-(n-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン(C₆₀NC_nOH)を合成した。次に C₆₀NC_nOH をピリジ ン中でクロロスルホン酸と作用させることで、N-(n-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン -O-スルホン酸(C₆₀NC_nOSO₃H)を合成した。本実験では後述の理由から n = 3(C3)および 6(C6) を材料に用いた。LB 膜の作成は、市販のラングミュアトラフを用いて行った。成膜に先立ち、 C3 および C6 の溶液を、メタノール・トルエン混合溶媒を用いて作成し、トラフの水面に展 開して Langmuir 膜(L 膜)を形成させ、その表面圧一面積(*π*-A)曲線を測定した。成膜に際して は、L 膜の表面圧を 30 mN/m に保持しながら、基板を水中から 5 mm/min の速度で大気中に、 垂直に引き上げ、再び水中に 5 mm/min の速度で降下させた。この操作で 2 層の膜が形成され ると考えられるが、本実験ではこれを繰り返して 11 層の膜を基板に転写した。その後 1 日以 上常温で乾燥させた。基板としてはガラスおよび ITO 蒸着ガラスを用いた。作成した各 LB 膜について、膜厚を触針式段差計およびコヒーレンス走査型干渉計(CSI)により、表面の性状 を AFM(DFM)により評価した。 【結果と考察】図 1(a)にこれまでに合成された C2 から C6 までの硫酸化フラーレンついて、 L 膜の π A 曲線から求めた極限占有面積($A_{\pi \to 0}$)を示す。C4 で極小を示すのは、アルキル鎖が折 れ曲がってピロリジン環の窒素原子と分子内水素結合を形成することにより親水性を失い、 フラーレン部位の疎水性効果が増して凝集しやすくなったためであると、既に報告されてい る[1]。そこでこの影響を避け、 $A_{\pi \to 0}$ の値がフラーレンの構造に基づく計算値(86.6Å)に近く、 単分子膜を形成していると考えられる C3 と C6 を用いて成膜を行った。C3 および C6 につい ての π A 曲線を図 1(b)に示す。表面圧をこの曲線の立ち上がりの途中の 30 mN/m に固定して 成膜を行った。この表面圧では、L 膜は固体膜であると考えられる。

図2はC6をガラス基板に転写した場合の、触針式段差計による膜厚測定結果の一例である。 図の右側は基板表面であり、左側がLB膜部分を示している。LB膜には凹凸が認められるが、 複数回の測定によりその厚みは概ね10nm-30nm程度であることがわかった。硫酸化フラー レン単分子膜の厚みは約2nmであると考えられるので、これが11層程度累積した状態(~22

nm)に近い値であるといえる。図中のx = 1.33 mm のピークは膜の境界であり、今回の成膜条件では、析出した材料が境界部分に厚く堆積してしまうことがわかった。確認のため、同様の測定を、CSI を用いても行ったが、結果は同様であった。また、これらの LB 膜の表面抵抗率(R_s)を測定したところ、 $R_s > 10^7 \Omega/sq$ と、大きな値となったため、電極として使用するために、導電性の ITO 基板の利用を試みた。

ITO 基板を用いた場合では、段差計、CSI いずれを 用いても膜厚の測定ができなかった。肉眼では基板上 に、材料由来とみられる着色を確認できるものの、ITO 基板には、現在の成膜条件では、硫酸化フラーレンの LB 膜が形成されていない可能性がある。

図 3 はガラス基板上の C3 および C6 の LB 膜の AFM(DFM)観察結果である。この図ではいずれの材料 でも直径 50 nm 以下程度の凝集した粒子状の凹凸が認 められる。これ以上拡大しても、フラーレンの結晶格 子に対応するような周期構造は見いだせなかった。

以上より、ガラス基板上へのLB膜の累積が確認され、 その膜厚は転写回数と整合していた。しかし凹凸およ び凝集が見られ、不均一な膜が形成されていると考え られる。また、ITO基板についてはLB膜の形成が確認 できなかった。今後は、成膜条件の検討等により、導 電性基板上への均一な成膜を確立し、これを用いてサ イクリックボルタンメトリー等の電気化学計測を行い、 DSSC対極としての性能を評価することを目指す。

【参考文献】[1] 日野和之 et al., 分子科学討論会 2013, 3P037.



図 1 (a) Cn(n = 2 · 6)のL 膜における 極限占有面積。(b) C3 および C6 の L 膜のπ-A 曲線。



図2 ガラス基板上のC6のLB膜についての触針式段差計による膜厚プロファイル。



図3 ガラス基板上のC3およびC6の LB 膜についての AFM(DFM)による 形状像。

化学水浴成長法による ZnO および ZnO-TiO₂ナノロッドの合成と評価

(城西大院・理)〇内藤 智崇, 見附 孝一郎

Syntheses and evaluation of ZnO or ZnO-TiO₂ nanorods by chemical bath deposition (Josai Univ.) ○Tomotaka Naito, Koichiro Mitsuke

【序論】

色素増感太陽電池 DSSC 中の多孔質半導体素材として、低温焼成が可能な酸化亜鉛 ZnO は酸化チタン TiO₂の有力な代替品である。特に ZnO ナノロッド表面では、TiO₂ ナノ粒子表面への吸着量に匹敵する色素吸着量が予測される。本研究では、直径が数 百 nm の ZnO ナノロッド、または TiO₂ 被覆されたコアシェル型 ZnO ナノロッドを 化学水浴成長法(CBD 法)によって導電性ガラス上に作製した。これらのナノロッ ドの形態を走査型電子顕微鏡(SEM)やエネルギー分散 X 線元素マッピング(EDX) で観測した。さらにナノロッド薄膜を陽極とする DSSC を組立てて、電解液や色素の 違いが発電性能に与える影響を、電気化学測定の結果に基づいて評価した。

【実験方法】

フッ素ドープ酸化錫ガラス (FTO) の導電面に酢酸亜鉛のエタノール溶液を数滴垂 らし、300℃で 1.5 時間焼成することで ZnO シード層を作製した。この基板を、硝酸 亜鉛、ヘキサメチレンテトラミン (HMT)、ポリエチレンイミン (PEI) の混合水溶 液中に 95℃の条件下 16 時間保持し、CBD 法で基板法線方向に結晶をエピタキシャ ル成長させた。その後、基板を純水で洗浄し、450℃で 1 時間焼成することで ZnO ナ ノロッドを得た。このナノロッドにルテニウム色素の N719 やインドール色素の D149、D205 を吸着させ、定法に従って DSSC を組立てた。陰極には Solaronix SA 製の白金触媒ペーストを焼成したものを、電解液には同社の I₃-/I⁻酸化還元対溶液を そのまま利用した。後者では、溶媒がアセトニトリルである AN50 と HI30、および プロピオニトリルである PN50 の 3 種類の中から何れか一つを選択した。

TiO₂-ZnO コアシェル型ナノロッドを成長させる場合は、一旦、CBD 法で ZnO ナ ノロッドを作製し、基板を TiCl₄ 水溶液に漬けて、約 5℃の冷蔵庫内で 0.5~2 時間ほ ど静置した。その後、基板を純水で洗浄し、1 時間かけて 450℃で焼成した。DSSC の組立て手順は ZnO ナノロッドの場合と同じである。 【結果と考察】

ZnO ナノロッドの正面 SEM 画像を図1(a)に示した。 平均直径*D*が 80nm、平均長*L*が 3.5 μ mのナノロッド が FTO 基板の法線方向に伸びている。一方、図1(b) はコアシェル型ナノロッドの画像で、CBD 処理ののち TiCl₄に1時間漬けた試料である。TiO₂のナノ粒子(平 均直径 10nm)の凝集体が、芯となるナノロッドの表 面全体に付着している。また、強酸性の TiCl₄の浸食 で、一部のナノロッド芯の中心軸付近が空洞になって いることが分かる。以上の結果は、図 2 の EDX 画像 からも支持された。図1(a)と(b)の基板を陽極にして DSSC を作製したところ、それぞれ 0.34 %と 1.11 %の エネルギー変換効率が得られた。ZnO を TiO₂ で覆う ことで色素の吸着面積が大幅に増加し、DSSC の変換 効率が向上すると結論された。



図 1. SEM で観測した正面画像. (a) Zn0 ナノロッド、(b) TiO₂で被覆さ れた Zn0 ナノロッド.

【電解液、色素の条件変化】

(1) 電解液

図1(b)のコアシェル型ナノロッドを陽極とする DSSC を組み立てて、異なる電解液を注入して光電変 換効率を比較した。通常は、低粘度のアセトニトリル 中のI⁻の方がナノロッドの深部まで浸透できるため、 短絡電流密度 J_{SC}が大きくなると推測される。しかし、 この予測に反して、エネルギー変換効率は、プロピオ ニトリルを溶媒とする PN50 の値が 0.72%であったの に対して、アセトニトリルを溶媒とする AN50 と HI30 では 0.55%と低くなった。この理由は現在、検討中で ある。



 図 2. EDX による Ti の元素マッ ピング(正面図)
 ※丸で記してある所はコアシ ェル構造の空洞部分

(2) 色素

コアシェル型ナノロッドを用いた DSSC の増感色素を、N719、D149、D205 と変 えて比較したところ、エネルギー変換効率は N719 が 1.11%、D149 が 0.114%、D205 が 0.106%となり、N719 の効率が最も高かった。これは、N719 に比べて、D149 ま たは D205 の場合、シェルである TiO₂表面に吸着した分子同士の静電反発が高くな り分子密度が低くなって *J*_{SC} が減少したためと考えられる。

D-π-A 有機色素を含む太陽電池の等価回路解析と内部抵抗測定

(城西大理)○藤谷拓夢、高橋千晶、鈴木彩音、五味友希、 立野 楊、田中伸英、見附孝一郎、高橋克弥、橋本雅司

Identifying internal resistors based on equivalent circuit analyses of solar cells with D-π-A organic dyes (Josai Univ.) ○Takumu Fujia, Chiaki Takahashi, Ayane Suzuki, Tomoki Gomi, Yo Tatsuno, Nobuhide Tanaka, Koichiro Mitsuke, Katsuya Takahashi, Masashi Hashimoto

【序】我々は低価格で高効率の色素増感太陽電池 DSSC を開発する目的で、プッシュプル D-π-A型色素を合成し、電池を組立てて性能評価を行っている。色素の構成要素としては、電子供与ユニット D としてトリフェニルアミン誘導体を、π共役部位 π としてフルオレン誘導体-チオフェン環を、電子受容ユニット A 兼 TiO₂ナノ粒子への配位子として

シアノアクリル酸を用いた。本研究では、図1右上に示す3通り

の「橋掛け融合化 (fusing)」を D ユニットに 施すことで、D、π 両ユニット間のπ電子軌 道重なりの改善を試みた。さらに、電圧電流 曲線および交流インピーダンスの測定なら びに等価回路解析によって、DSSC の内部抵 抗を推定した。

【実験】D としてトリフェニルアミン (TPA)、 フェニルカルバゾール (PhCz)、インドロカ ルバゾール (IND)、カルバゾールフェニル (CzPh) の4種類の含窒素化合物から一つ



Fig. 1. D- π -A dye with a triphenylamine donor unit

を選択し、D-π-A型色素を有機合成した。導電性ガラス上の 0.25 cm²の範囲に自作の TiO₂ペース トを塗布し、500℃で焼成し、各色素の THF 溶液に浸漬することで DSSC の陽極を形成させた。 陰極は白金ペーストを塗布し、400℃で焼成して作製した。ヨウ素系電解液を両電極で挟み込み太 陽電池を組立てた¹⁾。 Table 1. Photovoltaic performance of the DSSCs made

【結果と考察】DSSC の電流密度 J-電 圧 V曲線から得られた光電変換特性を 表1にまとめた。電力変換効率ηで比 較すると、IND と PhCz が TPA と CzPh に比べて約 25%だけ高い値を示した。 次に、交流インピーダンス測定(NIS) から図 2 右のナイキストプロットを 得た。この曲線の実数軸側半径と陽極 面積から、DSSC の4種類の内部抵抗、

Table 1. Photovoltaic performance of the DSSCs made from the D- π -A dyes with four different donor units.

Dor Un	nor nit	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF	η[%]	ε
TPA		4.75	0.58	0.68	1.85	44600
IND		5.50	0.62	0.68	2.32	49600
PhCz		5.68	0.65	0.64	2.36	44700
CzPh	R	4.83	0.60	0.64	1.85	48100

即ち、導電性ガラスの抵抗 *R*_h、白金触媒の酸化還元反応に関わる抵抗 *R*₁、TiO₂の伝導帯電子と I₃⁻の電荷再結合に関わる抵抗 *R*₂、酸化還元対 Γ/I₃⁻の電子輸送に関わる抵抗 *R*₃を推定した(図2左下)。次に DSSC が図2左上の回路と等価であると仮定し、理論式

を J - V曲線と暗電流曲線にフィットさせることで、逆飽和電流 A、直列抵抗 R_s 、並列抵抗 R_{sh} を 最適化した。PhCz 色素の R_s 値は 13 Ω cm² で収束するが、これは NIS 測定から得られた $R_1 + R_3 + R_h$ = 10.6 Ω cm² より少し大きくな

る。続いて、開放電圧 V_{OC} 付近 の特性抵抗 $R(V_{OC})$ は、J-V曲 線の勾配から 14 Ω cm² と求め られ、理論値の $R_1+R_2+R_h =$ 12.8 Ω cm² と誤差範囲内で一致 した。ここで、電解液 Γ/I_3^- の容量 C_3 の充電がJ-V測定の 電圧掃引速度に追随できない ため、 $R(V_{OC})$ への並列抵抗 R_3 の寄与は無視できるとした。

表 1 のηを色素間で比較する と、3 個のフェニル環が捻じれ 構造を取る TPA よりも、環同



Fig. 2. Nyquist plots for the cells with $D-\pi$ -A dyes and the internal registers of DSSCs derived from the plots.

士を結ぶ橋掛けの数がふえて D の平面性が高くなった PhCz と IND の方が、変換効率が高くなっ ている。そこで、D、π間のπ電子軌道重なりをさらに改善する目的で、新規色素を設計し合成・ 単離した(図 3 上の dm3)。この dm3 ではフルオレンの左右のベンゼン環が、それぞれ TPA とチ オフェンに橋掛け融合されている。dm3 の η 値は約 3.0%となり、我々の D-π-A 色素の中での最高 値を記録した。J-V曲線と暗電流曲線に対する等価回路解析から $R_{\rm S}$ = 7 Ω cm², $R_{\rm Sh}$ = 8 kΩ cm²,

 $R(V_{OC}) = 10 \Omega \text{ cm}^2$ が得られた。一方 NIS 測定か ら得た内部抵抗は、それぞれ $R_h = 2.6 \Omega \text{ cm}^2$, R_1 = 4.0 $\Omega \text{ cm}^2$, $R_2 = 4.9 \Omega \text{ cm}^2$, $R_3 < 0.5 \Omega \text{ cm}^2$ とな った。したがって、 $R_1 + R_3 + R_h < 7.1 \Omega \text{ cm}^2$ およ び $R_1 + R_2 + R_h = 11.5 \Omega \text{ cm}^2$ となるが、これらは それぞれ R_S と $R(V_{OC})$ によく一致する。以上か らも図 2 での考察の妥当性が裏付けられた。

- M. Wakayama et al., 30th Symp. Chem. Kinet. Dynam. (Himeji), 2P23, June 2014.
- K. Mitsuke et al., 31st Symp. Chem. Kinet. Dynam. (Sapporo), 1A08, June 2015.



Fig. 3. J-V curves of the DSSCs made from dm3.

3P047 P3HT/PCBM 界面の分子構造:

有機半導体界面におけるバンドベンディング

(東大院・工¹, JST CREST²) ○城野 亮太 ^{1,2},渡部 絵里子 ¹,山下 晃一 ^{1,2} Molecular structure of P3HT/PCBM interface

(The University of Tokyo, JST CREST) Ryota Jono, Eriko Watanabe, Koichi Yamashita

【序】

全固体型有機系太陽電池は、強みである製造コストの低さやデザイン性・設置箇所の自由度等 から、その普及が期待されている.現在研究室レベルでの光電変換効率は12%程であるが、有 機系太陽電池の普及には電荷分離・電荷再結合といった素過程の理解の上での分子設計が必要で ある.現在25%を超える変換効率を示すSi系太陽電池など、無機/無機界面を利用した太陽電池 では、n型半導体とp型半導体が作る界面に生成するバンドベンディングを利用した効率的な電 荷分離が行われている.このバンドベンディングは、異なるFermiエネルギーを持ったn型とp 型半導体が接する際にFermiエネルギーを揃えるために電荷移動が起き、生じた電子/正孔の空 乏層が界面のポテンシャルを歪める現象である.一方で真性半導体ではこのような電荷移動は起 きないため、有機/有機界面特有の効率的に電荷分離を行う仕組みが存在すると考えられる.本 研究では電荷分離の量子効率が高いことで知られているPCBM/P3HTを題材に界面電子状態計算 を行った結果について報告する.

【方法】

GROMACS を用いて PCBM/regioregular-(rr-)P3HT, regiorandom-(rra-)P3HT およびフッ素置換を行った rr-P3HFT を界面層として加えた系の構造探索を 300 K, 1 bar 下で 10 ns 行った. PCBM の力場は OPLS-AA, P3HT の古典力場は Moreno らによる OPLS-AA の改良版^[1,2]を用いた. 電子状態計算は古典分子動力学計算によって得られた最後の 0.2 ns 分に相当する 100 構造について GPAW を用いて,平面波基底のもと PBE 汎関数で計算した. その際真空層を 10 Å 用意し真空準位からの VBM(HOMO)と CBM(LUMO)を dipole 補正を用いて計算した.



図1:構造探索に用いた PCBM/rra-P3HT 界面. 15.6×23.25×400 Å³の格子のもと周期境界計算を 行った.

【結果】

PCBM/rra-P3HT 界面における古典力場による 1 ns 平衡化後のスナップショットを図 1 に示す. bulk 層である rr-P3HT はどの層においても π stack 方向に π 共役が続いているのに対し,界面 rra-P3HT は側鎖衝突のためチオフェン環が平面構造を保てず,結果として π stack が維持できていない. 層毎に切り出して量子化学計算をすることによりイオン化ポテンシャル(*IP*=- ϵ_{HOMO})を計算した結果を図 2 に示す.第二層以降の rr-P3HT 層はすでに bulk とほぼ同等の結晶構造を維持しており,イオン化ポテンシャルも界面によらずほぼ bulk の値を示した.界面に rra-P3HT を配置した系においては, π stack が維持できていないため bulk とくらべ 0.1 eV 程深い *IP* を示した.このように構造揺らぎによって界面でのバンドベンディングが形成されることを確認したが,その効果は0.1 eV 程と限定的であることがわかった.一方で,rr-P3HFT を界面に用いた場合は双極子電場の効果により *IP* は bulk rr-P3HT と比べ 0.7 eV 深くなることがわかった.これらの結果は実験による実測 *Voc*の値と同じ傾向を示した.^[3,4]以上から有機/有機界面において基底状態における電子移動は起きなくとも構造揺らぎ・双極子電場の効果によりバンドベンディングが起こり,その効果はそれぞれ 0.1,0.7 eV に及ぶことがわかった.



図 2: rr-P3HT, rra-P3HT, および rr-P3HFT を界面層に配置した場合の構造におけるイオン化ポテ ンシャル(*IP*=-ɛ_{HOMO})

- [1] Moreno, M.; Casalegno, M.; Raos, G.; Meille, S. V.; Po, R. J. Phys. Chem. B <u>114</u>, 1591-1602 (2010)
- [2] Cheung, D.,L.; Troisi, A. J.Phys.Chem.C <u>114</u>, 20479-20488 (2010)
- [3] C-Quiles, M.; Kanai, Y.; E-Basaty, A.; Sakai, H.; Murata, H. Org. Electronics 10, 1120-1132 (2009)
- [4] Tada,A.; Geng,Y.; Wei, Q.; Hashimoto,K.; Tajima, K. Nat. Mater. 10, 450-455 (2011)

アルカリ金属炭酸塩を担持させたすす燃焼触媒の反応機構についての理論的研究 (東大院工¹, 京大触媒電池²) 〇今村 友信¹, 牛山 浩^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}

Theoretical studies on the mechanism of alkali carbonate loaded on aluminosilicate catalysts for soot combustion (Graduate School of Engineering, Univ. of Tokyo¹, Kyoto Univ. ESICB²) OTomoshi Imamura¹, Hiroshi Ushiyama^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【背景と目的】

ディーゼルエンジンは燃料効率が良い内燃機関であり自動車などに広く利用されている一方で、 大気汚染や健康被害の原因となるすすや NO_xなどが排気ガス中に含まれており、これらの物質を 無害化する必要がある.すす燃焼触媒は、炭素を主成分とするすすを酸化し CO₂ などに分解する ことで無害化する.現在、すす燃焼触媒の多くは NO_x を用いた酸化反応を利用しているが、環境 規制などにより排気ガスの組成は変化しており、酸素による直接酸化を利用したすす燃焼触媒の 必要性が高まっている.多くのすす燃焼触媒は Pt などの貴金属を多用しており、省資源やコスト の観点から貴金属を用いない触媒の開発が望まれている^[1].

上述のような酸素による直接酸化を利用したすす燃焼触媒として、小倉ら(2014)によってアル ミノケイ酸塩の一種である NephelineにK₂CO₃などのアルカリ金属炭酸塩(M₂CO₃: M=アルカリ 金属)を担持させた触媒(M₂CO₃/Nepheline 触媒)が報告されている^[2]. Nepheline と炭酸塩を熱処 理することで、炭酸塩が Nepheline 表面上で安定化することが確認されている. すすの燃焼が促 進される機構としては、炭酸塩のアルカリ金属カチオンから酸素分子へ電荷移動が生じ、酸素分 子が解離しやすくなることで酸化反応が生じやすくなっているということが示唆されている^[2]. しかし、この触媒がすすの酸化反応を促進する機構は十分に解明されているとは言えない.

我々は、M₂CO₃/Nepheline 触媒のアルカリ金属炭酸塩がすすの燃焼を促進する機構を理論的に 明らかにし、活性の向上を目指して研究を行った.

【手法】

前述のアルカリ金属カチオンから酸素へ電荷移動が生じるという機構を仮定して,触媒中のア ルカリ金属カチオンを吸着サイトとして酸素が吸着した系の電子状態を計算・解析することで, 反応性と関係があると考えられる電荷移動の大きさを定量的に評価し,その機構を明らかにす る.

触媒のモデルとしては、図.1 に示すような水素終端された Nepheline(001)面のクラスタ上に M_2CO_3 分子を担持させて構造最適化したものを用いた. このような方法で K_2CO_3 を Nepheline に担持させた系について、DFT/B3LYP/6・31G*レベルで計算を行った. 加えて、アルカリ金属種の 違いによる反応性の違いを考察するために、Na₂CO₃、K₂CO₃、Rb₂CO₃、Cs₂CO₃を担持させた系に ついて、DFT/B3LYP/LanL2DZ レベルで計算を行った. 計算パッケージにはすべて Gaussian09 を用いて計算を実行した.



図.1 Nepheline(001)表面クラスタ



図.3 K₂CO₃/Nepheline に O₂ が吸着した構造



図.2 K₂CO₃/Nepheline 触媒



図.4 K₂CO₃/Nepheline の静電ポテンシャル

【結果と考察】

 K_2CO_3 /Nepheline の最適化された構造を図.2 に示す.ここで、Nepheline 骨格は固定して、 K_2CO_3 の構造のみを最適化した. K_2CO_3 の吸着エネルギーは6.35eVを示し、比較的大きい値となっている.これは炭酸塩が Nepheline 表面で安定化しているという実験事実と一致している.

この触媒モデルの K カチオンを吸着サイトとして O_2 を吸着させた構造を図.3 に示す.このと き,吸着の前後の各原子団について Mulliken の電荷解析を行ったところ, O_2 分子において-0.118, Nepheline 表面において+0.149 となっており, Nepheline 骨格から酸素へ電子が移動しているこ とが分かった.

酸素の吸着エネルギーは 0.34eV となっており,表面吸着としては比較的小さい値を示す. 触媒 表面における静電ポテンシャルは図.4 のようになっており, Nepheline 骨格は負に帯電している ことが分かる. 一方でアルカリ金属炭酸塩中のカチオンの周囲は正の電位を持っており,吸着酸 素分子との静電的な相互作用により吸着していることが分かる.さらに, O₂が触媒に吸着した系に ついて,正準軌道を可視化して, O₂の SOMO と顕わに混成している軌道を確認した. 吸着サイト の K カチオンの 3p 軌道が見られたことから,触媒表面から吸着サイトの K カチオンを介して弱 い電荷移動が起こるという機構が理論計算により明らかになった.

【引用文献】

高見 明秀, *触媒*, **49**, No.4, 297-302 (2007)
 Masaru Ogura et al., *ChemCatChem*, **6**, 479-484 (2014)

パラジウム表面への窒素吸着と還元

(埼玉大学大学院・理工¹,産業技術総合研究所²)〇村上 純一¹,二又 政之¹,阪東 恭子² 吉村和記²,

N₂ adsorption and reduction on palladium surfaces

 (Graduate School of Science and Engineering, Saitama University¹, National Institute of Advanced Science and Technology²)
 OJunichi Murakami¹, Masayuki Futamata¹, Kyoko Bando², Kazuki Yoshimura²

【序】 清浄パラジウム (Pd) 表面には窒素分子 (N₂) は吸着しない。しかし、窒素原子の吸着した表面には常温以上で N₂ が吸着するようになることが、30 年前に報告されている[1]。 その後、吸着した N₂の振動分光も行われているが[2]、これまで、吸着した N₂の反応についての報告はない。今回我々は、窒素の吸着した Pd 表面上における N₂ と水素 (H₂)の反応について調べたので報告する。

【実験】Pd 試料として、鉄の基板上に $0.5 \sim 2 \pm / \nu - \nu - (ML)$ の Pd をアルゴンスパッ タで蒸着した薄膜と市販の多結晶 Pd 基板を用いた。それらを N_2 、 H_2 、またその混合気体の 雰囲気中で加熱し、X 線光電子分光法 (XPS) で表面の窒素吸着状態の変化を調べた。また 多結晶試料については超高真空下でイオン衝撃により表面をクリーニングした後、 N_2 、 H_2 ま

た、アンモニア(NH₃)を吸着させ、XPSで 表面の窒素吸着状態を調べる実験も行った。

【結果と考察】図1は鉄の基板上に Pd を1 ML 蒸着した試料を H₂ (10 Torr)の雰囲気 中に室温で 2 日間放置した時の O1s、Pd3d 領域 XPS スペクトルの変化を示している。 まず O1s 領域では、H₂に曝露することによ り O²のピーク強度が小さくなり、代わりに H₂O に由来する O ピークの強度が増加して いる(1a→1b)。これまでの研究から、酸化さ れた Pd 表面においても室温で H₂は解離し、 それに由来する H と表面の O が反応して H₂O が生成することが知られており、図1の 結果はそれで説明することができる。また、



Pd3d 領域において、H₂曝露により、PdO に由来するケミカルシフトした Pd のピーク(Pd²⁺) の強度が減少し、代わりに Pd⁰のピーク強度が増していること(1c→1d)も同様に説明できる。 以上のことは、薄膜表面で H₂が解離していることを示している。さらに、この薄膜について N1s 領域にスペクトルが観測された。下地の鉄基板単独でも N1s 領域にスペクトルが観測さ れるが、Pd の堆積量を増やすとスペクトルの強度が増大することが分かった。このことは Pd 上に窒素化合物が吸着して いることを示している。

次に、市販の Pd 基板を用 いて実験を行った。Pd 薄膜 と同様、Pd 基板についても 窒素化合物が確認された。図 2a、2c はそれを示す、異なっ た試料の XPS スペクトルで ある。図 2a の XPS スペクト ルを与える Pd 基板を H₂(50 Torr)の雰囲気中で 100°C、

1時間の加熱を行った後に測



図2 加熱処理(100℃、1hr)によるPd基板表面窒素化合物の変化 a、c:加熱処理前、b:H₂雰囲気、d:(H₂ + N₂)雰囲気

定した XPS スペクトルが図 2b である。図から分かるように、スペクトル全体の強度が大き く減少している。このような強度の大きな減少はアルゴンガス雰囲気中での同様の加熱処理 では観測されず、従って、図 2a→2b の変化は、H₂から生じた H の働きによるものと考えら れる。図で示した N1s 領域には、N、NH、N2、NH3 などの化学種が存在すると考えられる が、水素化物の中で表面から脱離できるのはNH3である。従って、観測されたスペクトル強 度の大きな減少は N、NH などの化学種が H と反応し NH₃となって脱離したことによるも のと考えられる。Pd 表面のN、NH がH と反応して容易にNH3に変換されることはすでに 報告されている[4][5]。次に、図 2c→2d は H₂(50 Torr)に N₂(650 Torr)を加え、100℃で 1 時間加熱した時の N1s 領域の XPS スペクトルの変化を示している。H2のみの雰囲気中で の加熱処理と同様にスペクトル全体の強度が減少しているが、特徴的なのは H₂ だけの場合に 強度がほとんど消失している電子束縛エネルギー(BE)~398 eV 付近の強度が、№ が雰囲 気に存在する場合はかなり残っていることである。超高真空下での実験から、N、NH、N₂、 NH₃のBEはそれぞれ、~397.4 eV、398.3 eV、399.2 eV、400.3 eV であることが分かった。 よって、BE~398 eV に存在する化学種は NH と考えられる。この化学種が従来の報告通り H との反応で容易に NH₃に変換されることも確認された。従って、H₂ だけの雰囲気におけ る BE~398 eV 付近の強度の大きな減少は、NH が NH3に変換される反応で消費され尽くし たためであり、一方、雰囲気に H2 と N2 が共存する時にその減少が小さいのは、NH が新た に供給されているためである、と考えることができる。このことは、N₂が Pd 表面で H と反 応しNHに変換されていることを示唆している[6]。

【参考文献】

[1] E. Miyazaki, I. Kojima, S. Kojima, *Langmuir* 1, 264 (1985).

[2] Y. Kuwahara et al., Surf. Sci. 188, 490 (1987).

[3] C. Hakanoglu, J. M. Hawkins, A. Asthagiri, J. F. Weaver, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11485 (2010).

[4] A. Obuchi, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, Surf. Sci. 122, 235 (1982).

[5] I. Matsuo et al., J. Phys. Chem. 93, 7747 (1989).

[6] J. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. 618, 1 (2015).

(東北大学院・理) ○草間 理恵、梶本 真司、Izabela Rzeznicka、福村 裕史

Structures and emission properties of gold-1, 2-di-(4-pyridyl)-ethylene complexes (Graduate School of Science, Tohoku University)

oRie Kusama, Shinji Kajimoto, Izabela Rzeznicka, Hiroshi Fukumura

1. Introduction

Gold complexes, in particular Au(I) complexes exhibit intense luminescence in the visible region. Their luminescence may originate from ligands in particular geometry around gold atoms or can be related to the presence of gold(I)-gold(I) attractive interactions (so called aurophilic interactions)[1]. Specifically, luminescence may involve transitions between orbitals of only the metal centers, transitions in orbitals of the ligands, or transitions involving orbitals of both metal and ligands (charge transfer transitions). Au(I) has a d¹⁰ closed shell configuration and the ground state is ${}^{1}S_{0}$, while excited states are ${}^{3}D_{2}$, ${}^{3}D_{1}$, ${}^{3}D_{0}$, and ${}^{1}D_{0}$. The only permitted electronic transition is ${}^{1}D_{0} \rightarrow {}^{1}S_{0}$, the rest of transitions are forbidden according to the spin rule. Many luminescence Au(I) complexes though exhibit phosphorescence due to the spin-orbit coupling and other effects such as relativistic effects.

Complexes with aurophilic interactions have strong tendency for aggregation and depending on the ligand they can form various two- and three-dimensional (2, 3D) structures and polymeric chains.

We are interested in the 2D assembly of aurophilic complexes using Au surface as a template. We attempt to compare the luminescence properties of surface-grown thin films with the traditional solvothermal-grown complexes. As a ligand we used 1, 2-di-(4-pyridyl)-ethylene (BPE) and 4,4'-bipyridine (4BP). The detailed structures of the resulting crystals have been analyzed with the use of scanning tunneling microscope (STM) (thin films), and X-ray diffraction for the bulk crystals. Luminescence properties have been investigated using fluorescence microscopy, spectrophotometry, and STM tip-induced luminescence [2]. In addition, bulk Raman and tip-enhanced Raman spectroscopy have been used to understand chemical composition of the complexes. In this presentation, we will discuss relationship between structure and emission properties of these new Au-bipyridines complexes.

2. Experimental

Surface-grown thin films were prepared by dipping a Au/mica substrate into ethanolic solution containing 1, 2-di-(4-pyridyl)-ethylene, and 0.1M HCl for time ranging from few hour to several days. The bulk crystal, having a salmon-pink color, was obtained by heating the mixture of HAuCl₄, HCl and BPE at 170 °C.

3. Results and Discussion

The fluorescence images of a pure BPE in a solid-state, and its complex with Au are shown in Figure 1(a) and (b), respectively. Upon excitation with $\lambda_{ex} = 330-380$ nm, the complex showed a

blue emission, markedly different from the original green emission of the pure ligand.

The emission spectrum of BPE is shown in Fig. 1(c) (black curve). The excitation of BPE results in structured emission in the range of 380-600 nm, which is attributed to phosphorescence [3]. The emission spectrum changes drastically upon complex formation (a red-curve in Fig. 1(c)). It shows only one broad emission peak with maximum at ~ 424 nm. The emission may be attributed to fluorescence, enhanced upon nitrogen atom coordination, or to the charge transfer from ligand to metal (LMCT) [4].



Fig. 1. Emission images of (a) BPE powder, and (b) Au-BPE complex ($\lambda_{ex} = 330-380$ nm); (c) emission spectra of (a), and (b) in the solid-state ($\lambda_{ex} = 330$ nm).

Raman spectrum of the crystal was observed to be slightly red-shifted in comparison to the spectrum observed for a pure BPE.

Raman spectrum of the surface-grown crystal shows, in addition to vibration modes of BPE, low frequency vibrational modes at ~78 and 120 cm⁻¹, that can be assigned to Au-Au and Au-Cl

stretching frequencies. STM images reveal formation of a stripe phase. We propose that the stripe phase is composed of protonated BPE in coordination with Au and Cl, and the bright chains correspond to the aurophilic Au^{...}Au contacts. The stability of these crystals comes in part from the hydrogen bonding involving N-H, and partially from Au-Au aurophilic interactions, and Coulombic interactions between H^{...}Cl moieties.



Fig. 2. Raman spectrum of the surface-grown BPE complex.

References :

- [1] H. Schmidbaur ab, A. Schier, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 370-412.
- [2] I. Rzeznicka, T. Yamada, M. Kawai, Surf. Sci. 2011, 605, 2032-2037.
- [3] S. Hotchandani, A.C. Testa, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1991, 55, 323-328.
- [4] J Luo, M Hong, R Wang, R Cao, L Han, Z Lin, Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 2705-2710.

3P-051

ITO 電極表面におけるオリゴチオフェン誘導体の 配向制御と光電気化学特性

(¹東邦大院理・²高麗大学) <u>賣野 寛人¹</u>,小平 晃¹,矢口 夢人¹, 朴 鐘震²,森山 広思*¹

Controlling Orientation and Photochemical Behavior of Oligothiophen Derivatives on the ITO Surface

(¹Toho Univ., ²Korea Univ.) <u>URINO, Hiroto¹</u>; KODAIRA, Akira¹; YAGUTHI, Yumeto¹; PAC, Chyongjin²; MORIYAMA, Hiroshi^{*1}

【序】金属電極表面に有機薄膜を作製し、界面修飾することで光機能性を向上させる 試みが活発に行われている。電極上において高密度に配向性を有する SAM (Self-assembled monolayer)の作製には、基板および吸着する分子構造の選択はとりわ け重要である。今回、基板として有機電子デバイスにおいて可視光領域の光透過性が 高く、電気化学測定の作用電極として一般的に用いられる ITO (Indium-tin-oxide)を選 択した。ITO は光電気化学的に優れた特性を有する π 共役拡張分子の測定に適してい るが、理想的な清浄金表面などと比較して表面のラフネスが大きく、吸着有機分子配 向が明らかになった研究例は少ない。本研究においては ITO と強い共有結合を有する



(Fig 1.) β 位に長鎖のヘキシル基を導入することで、溶解性が向上し浸漬法への応用 が可能となる。また、 α 位の置換基にホスホン酸を導入した ST1 ではホスホン酸基間 の水素結合によって積層膜を作製することができる。また、シアノ基を導入した ST3 では ST2 と比較してより強固な π - π スタッキングによって分子間距離が異なるため、 異なる配向を示すことが期待される。3 つの ST 誘導体の合成および薄膜作製を行い、 分子配向および光電流応答を検討した。また、比較としてQTを合成し、同様の条件で製膜し薄膜物性評価を行った。

【実験】UV-O₃処理を行った ITO 基板表面に浸漬法を用いてオリゴチオフェン薄膜を 作製し、薄膜の同定は XPS スペクトルおよび UV-vis スペクトルを使用し、電極表面 の被覆密度は UV-vis スペクトルおよび CV によって見積もった。また、ITO 電極から の電子移動を観察するために電気化学計測と光源を組み合わせた光応答測定を行っ た。作用電極として ST/ITO と QT/ITO を、還元方向 (-0.1 V)に掃引させ、それぞれ の分子の最大吸収波長付近の 420 nm および 410 nm の単色光を照射した。

【結果と考察】 ST, QT 共に溶液と製 膜後の ITO 基板では類似した UV-vis スペクトルを示すため、ITO 上に製膜 されていることを確認した。(Fig 2.)

また、XPS スペクトルから硫黄やリン のピークが観測されたことからも、ITO 上に製膜されていることを示した。見 積もられた ITO 基板上の ST と OT



の被覆密度にほとんど差がないこと、および ST の末端のホスホン酸基の数に依存し て吸着形態が変化することから、吸着形態は骨格ではなくホスホン酸基に依存するこ とが考えられる。その結果、QT に比べて ST1 の光照射に伴う発生した光電流密度は、 約 18 倍と著しく増大した(Fig 3.)。ST1 の HOMO レベルが、ITO の仕事関数の近傍に 存在することによって、効率的なキャリア移動が起こることが示唆された。



Fig 3. Photocurrent transient of ST / ITO and QT / ITO at 420 nm

PTCDA 薄膜上 CoTTDPz 薄膜の分子配向と磁気特性

(1名古屋大院・理、²Imperial Collage London) ○江口 敬太郎 ¹、Tseng Hsiang-Han²、Robaschik Peter²、Heutz Sandrine²、阿波賀 邦夫 ¹

Molecular Orientation and Magnetic Property of CoTTDPz Film Prepared on PTCDA Film

(¹Nagoya Univ. • Science, ²Imperial Collage London) OKeitaro Eguchi¹, Hsiang-Hang Tseng², Peter Robaschik², Sandrine Heutz², Kunio Awaga¹

【序】金属フタロシアニン(MPc)は、中心金属や結晶構造の違いにより多様な電子状態および磁気特性、光学特性、電気特性を示すことが知られているが、このような特性はフタロシアニン配位子を修飾することにより変化させることも可能である。例えば、ベンゾ環をチアジアゾール環で置換した金属ポルフィラジン



図 1. MTTDPz の分子模型.

(MTTDPz=metallo-tetrakis(1,2.5-thiadiazole)porphyrazine、 図 1) では、薄膜において n 型半導体特性が得られること[1]や二

量体形成による反強磁性相互作用[2]が報告されている。このように、チアジアゾール環を導入した場合には大変興味深い物性が観測される一方で、分子間における π - π 相互作用の優位性が失われるため、高配向性の薄膜作成が困難であること(H₂TTDPz を除く)が問題点として指摘されている [3]。そこで本研究では、高配向性の CoTTDPz 薄膜を得ることを目的として、ポリイミドフィルムおよびガラス基板上に 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)薄膜をテンプレートとして作成し、その上に CoTTDPz 薄膜を作成した。その後、作成した試料の薄膜構造、光学特性、磁気特性について検討した。

【実験】CoTTDPz はこれまでに報告されている合成方法[4]と同様の方法にて合成を行い、 昇華精製したものを使用した。PTCDA は市販品 (純度 >98%) をそのまま用いた。CoTTDPz および PTCDA 薄膜の作成は、高真空環境下 (P<4.5×10⁻⁵ Pa) において洗浄したガラスお よびポリイミドフィルム基板上へ Knudsen セルを用いて室温で蒸着することにより行った。 PTCDA は、蒸着速度 0.2 Å/sec で 20 nm 蒸着した。CoTTDPz は、PTCDA を蒸着した基板 と蒸着していない基板上に、蒸着速度 0.1-0.03 Å/sec で 100 nm 蒸着した。蒸着量は、水晶 振動子を用いて見積もった。各試料を PTCDA-CoTTDPz と bare-CoTTDPz と表記する。

CoTTDPz 薄膜の内部構造および分子配向は、原子間力顕微鏡(AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折(XRD)測定により検討した。AFM の測定は室温・大気下において非接 触モードで行った。XRD 測定では、Cu Ka 線($\lambda = 1.5418$ Å)を使用し、2 $\theta - \theta$ 法による測 定を $\theta = 5^\circ - 35^\circ$ の範囲で行った。光学特性は、可視紫外分光光度計を用いて調べた。CoTTDPz 薄膜の磁化測定は、ポリイミドフィルムを基板として作成した試料について SQUID 磁束計 を用いて行った。DFT 計算は GAUSSIAN 09 [5]を用いて行った。 【結果と考察】図2にポリイミド基板上における bare-CoTTDPz および PTCDA-CoTTDPz 薄膜の AFM 像を示す。Bare-CoTTDPz 薄膜では、薄膜 表面の凹凸は小さく、全体的に平坦な表面である のに対し、PTCDA-CoTTDPz 薄膜では、直径 100nm 程度の粒子を形成していることが分かっ た。また、XRD 測定の結果、bare-CoTTDPz 薄膜 では回折ピークが検出されなかったのに対し、

PTCDA-CoTTDPz 薄膜では $2\theta = 26.5°$ および 27.7° (d = 3.5Åおよび 3.3Å) に回折ピークが観 測された(図 3)。そのため、bare-CoTTDPz では 非配向性のアモルファス構造であると考えられる のに対し、PTCDA 薄膜上では CoTTDPz が基板表 面に対してほぼ平行に配向していることが分かっ た。これまでの研究により、PTCDA は基板に対し てほぼ平行に吸着していることが明らかにされて いるため、PTCDA-CoTTDPz では PTCDA 上に吸 着した CoTTDPz と PTCDA 薄膜との $\pi - \pi$ 相互 作用によりほぼ平行に吸着した層が形成され、その 上方に CoTTDPz 間の $\pi - \pi$ 相互作用により平行に 吸着した薄膜が形成されたものと考えられる。

図 4 に可視・紫外吸収スペクトルを示す。 CoTTDPz 薄膜では、約 1.5-2.5 eV の領域におい て主に二つのピーク A、B が観測された。Bare-CoTTDPz ではピーク A に比べピーク B の強度が 強いのに対し、PTCDA-CoTTDPz はその逆であっ た。この結果は、配向性の違いにより、吸収エネル ギーに差が生じたことを示唆しており、その差は 約 0.2 eV に相当する。

【謝辞】本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロ ジープラットフォーム事業(分子・物質合成)の支援 により分子科学研究所で実施された。

【参考文献】[1] C. Nanjo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 118, 14142, 2014.

[2] Y. Suzuki, et al., Chem. Eur. J. 10, 5158, 2004.

[3] 三好康仁 他、分子科学討論会要旨、2A10、2007. た

[4] E. M. Bauer, et al., Inorg. Chem. 38, 6114, 1999. ルには、基板の吸収も含まれている.

[5] M. J. Frisch, et al., Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010.



図 2. (a) bare-CoTTDPz と(b) PTCDA-CoTTDPz 薄膜のAFM 像(1 µm×1 µm).





図 4. (a) ポリイミド(b) ガラス基板上の PTCDA (青色)、bare-CoTTDPz (黒色)、PTCDA-CoTTDPz (赤色) および 溶液中の CoTTDPz (緑色)、CoTTDPz 単分子の理論計算 (灰色) により得られた可視・紫外吸収スペクトル.スペクトルいには、基板の吸収も含まれている.

アニオニックな分子性ナノ多孔質骨格で安定化された

伝導性 PEG-M+ 複合体の構造と性質

(東理大院·理¹, 日大·文理²)○八木 菜々美¹, 西村 僚太¹, 田中 康子¹, 亀渕 萌¹, 尾関 智二², 田所 誠¹

Crystal structure and properties on ionic conductor of PEG-M⁺ complexes stabilized in anionic molecular nanoporous frameworks (TUS¹, Nihon Univ.²) ONanami Yagi¹, Ryota Nishimura¹, Yasuko Tanaka¹, Hajime Kamebuchi¹, Tomoji Ozeki², Makoto Tadokoro¹

【序】PEG#600 (polyethylene glycol) とアルカリ金属イオン塩 (MX) からな

る複合体は、電池材料の固体高分 子電解質などに使用されている超 イオン伝導体である。一般に、こ のような超イオン伝導体の高伝導 性を向上させるためには、対イオ ンがない PEG-M+ 複合体のみを 導入できるアニオン性のナノ多孔 質結晶の開発が求められている。





私たちは、図1に示すようなアニオン性の水素結合型の構築素子[Ni(Hbim)₃]⁻ (Hbim⁻ = 2,2'-biimidazolate monoanion)を自己組織化することでアニオン性の1次元ナノチャネル空孔をもつ分子結晶を組み上げ、その多孔質空孔内に PEG-M+ 複合体のみを導入した結晶{[M₂·(PEG#600)][Ni(Hbim)₃]₂·3MeOH}_n (M = K+(<u>1</u>), Rb+(<u>2</u>))を合成することに成功した。この物質は、アニオニックな 多孔質構造を有するため、伝導性を妨害するカウンターアニオンの効果を防ぐ ことができ、イオン伝導度の増大が見込まれる。しかし、これらの結晶は MeOH も空孔内に含まれているため、常温では失透してしまいイオン伝導性の測定は できなかった。今回、新たなサンプリング方法を考案することにより、結晶<u>1</u> と<u>2</u>の交流インピーダンス測定に成功した。構造解析の結果から、<u>1</u>, <u>2</u>とも に[Ni(Hbim)₃]⁻の光学異性体である Δ 体と Λ 体が交互に水素結合することに より、まず2次元ハニカムシート構造を形成し、それらが*c*軸方向に 6₅らせん あるいは 6₁らせんを形成した 6 枚 1 組で積層することによって、一次元キラル なナノチャネル空孔を有していた。結晶2の場合、単結晶 X 線構造解析によっ て[Rb2・(PEG#600)]²⁺錯体の構造解析にも成功し、Rb+イオンのまわりに配位した PEG の配位構造を決定することに成功した。このチャネル方向に対して交流 インピーダンス測定を行い、基礎物性や単結晶 X 線構造解析の結果とともにそのメカニズムについて検討したので報告する。

【実験】良質な青色単結晶<u>1</u>と<u>2</u>は、H₂bimとNiCl₂・6H₂OおよびPEG#600 をM+イオンを含む強塩基性 MeOH 中で反応させた後、そのろ液を室温で静置 することによって得た。交流インピーダンス測定は、単結晶を用いた 2 端子法 により、導電性グリース(信越シリコーン)を用いて行った。どちらの結晶も、希 散しやすい MeOH を内包しており、空気中にさらすと失透してしまうため、端



子付けをするために測定装置 にセットする直前まで測定セ ルごと液体窒素で冷却した。 結晶 2 は、六角柱状晶であり、 その長軸方向に対して c 軸の 1 次元キラルチャネルが形成 されている。六角形の底面に 対して導電性グリースを用い て金線を張り付けた。測定温 度は昇温過程における 223 K

から 293 K の範囲で1 K ずつ行い、交流インピーダンスは 100 Hz から1 MHz までの周波数変化で測定した。

【結果と考察】結晶 2 の伝導度は、240 K 以下の低温領域では、~1.0 × 10⁻⁹ S/cm 以下の低い値となった。しかし、240 K 以上では、徐々に伝導度が上昇し

ていき、273 K 付近にて最大値 2.29 × 10⁻⁴ S/cm を観測した。これは、低 温で固まっていた結晶内の PEG が 温度上昇により徐々に融解してい き、M+イオンのホッピングの自由度 が増加したものと考えられる。また、 それ以上の温度では著しく伝導度 が低下した。これは、結晶内の MeOH が抜けて多孔質構造が失わ れたためと考えられる。



顕微過渡吸収分光法による光触媒 BiVO₄の 雰囲気下キャリアダイナミクス

(京都大院・理¹、東理大・理²) 薮田光教¹、○則岡慎平¹、Jia Qingxin²、渡邊一也¹、 工藤昭彦²、杉本敏樹¹、松本吉泰¹

Environmental Effects on Carrier Dynamics of Photocatalyst BiVO₄ Studied with Transient Absorption Microscopy

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) Mitsunori Yabuta¹, ○Shinpei Norioka¹, Jia Qingxin², Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Toshiki Sugimoto¹, Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】太陽光によって水を分解し、水素と酸素を発生する水分解光触媒はエネルギー問題を 解決する有望な方法として注目されている。水の完全分解を一種類の光触媒に担わせる方法 に加えて、近年、水の酸化と還元で異なる光触媒を利用し、両者を水溶液内の酸化還元対で 結合し、可視光による水分解反応実現する Z スキーム法が開発されている[1]。また、Z スキ ーム法では、二種の光触媒を物理的に接触させた複合体により水分解反応を行なう研究も進 んでいる[2]。このような Z スキーム法による水分解反応の機構を解明するには、これを構成 する個々の光触媒のみならず、この複合体における励起キャリアのダイナミクスの知見を得 ることがまず重要である。

一方、粉末光触媒粒子はさまざまな面方位を持つ表面を有するが酸化・還元反応がそれぞ れ異なる面で起こることが知られている[3]。この反応の空間不均一性は、逆反応やキャリア 再結合を防ぐために重要である。したがって、光触媒による不均一水分解反応を議論する上 で、単一粒子に注目し、そこでの電荷ダイナミクスや反応の面方位依存性などの微視的な観 点からの研究は極めて重要である。しかし、従来の分光的な研究では、粉末試料全体を対象 とするものが大多数であり、単粒子に着目した微視的な研究はまだ数少ない。

そこで本研究では、光触媒単粒子について、光学顕微鏡を 用いた顕微過渡吸収分光を行い、キャリアダイナミクスの空 間依存性について調べた。サンプルには、Zスキーム型水分 解光触媒系において、酸素発生光触媒として用いられる BiVO4粉末を用いた。また、ZスキームにおいてBiVO4と組 み合わせて使用される水素発生光触媒 Ru/SrTiO3:Rh との会 合による BiVO4 中のキャリアダイナミクスの変化について も測定した。

【実験】装置の概要を図1に示す。ポンプ光には527 nm ナ ノ秒パルスレーザーを使用し、注目する BiVO4 単粒子、およ び Ru/SrTiO3:Rh との複合体単粒子全体を励起した。プロー ブ光は633 nm CW レーザー光を使用し、100 倍の対物レン ズで集光し、その散乱光を検出することにより過渡吸収の減



衰曲線を測定した。共焦点光学系を用いることで、BiVO₄粒子中における約1μm²領域の過 渡吸収情報を局所的に得られる。そこで、単粒子試料を移動させながら測定した過渡吸収結 果から、各遅延時間における粒子中のキャリア濃度をマッピングした。

【結果と考察】 本実験で用いた 633 nm の吸収は光励起により生 成された表面ホールに帰属され る[4]。図 2 に実験に使用したサン プルの透過像と、遅延時間 0~3 µs, 20~23 µs におけるホール 濃度の空間分布、及び、代表的な 縁部分と中心部分の過渡吸収の 時間プロファイルを示す。

BiVO₄のみの単粒子では 15 µs 以下の時定数でホールは減衰し、 その時間プロファイルは粒子全 体にわたってほとんど変化は見 られなかった。これに対して Ru/SrTiO₃:Rh との複合粒子で は、図 2 に示すとおり BiVO₄ 粒 子の粒子縁部分のホールの寿命 は中心部に比べて著しく長くな っており、100 us 程度の長寿命成 分をもつ。これはポンプ光によっ て BiVO₄ 中に生成した電子の一 部が Ru/SrTiO₃:Rh へ移動し、 BiVO₄中のホールとの再結合が 阻害されホールの寿命が変化し たためと考えられる。また、図 2(e)に示したホール濃度の不均一 な空間分布は BiVO₄ 粒子内の電 荷輸送が再結合速度に比べて遅 いことも意味している。発表で は、Ru/SrTiO₃の付着によるキャ



BiVO4のみ、(b) Ru/SrTiO3:Rh が付着した BiVO4複合 単一粒子(橙枠内が過渡吸収測定領域、緑枠内が Ru/SrTiO3:Rh 粒子)、(c) 代表的な点(A,B)での過渡吸収 減衰曲線、(d),(e) それぞれ励起パルスからの遅延時間 0~3 µs, 20~23 µs でのホール濃度の空間分布

- リアダイナミクスのより詳細な結果と考察について議論する。
- 【参考文献】
- [1] K. Sayama et al., Chem. Commun., 23, 2416 (2001).
- [2] K. Sasaki et al., J. Phys. Chem. C., 113, 17536 (2009).
- [3] R. Li et al., Nat. Commun. 4, 1432 (2013).
- [4] N. Aiga et al., J. Phys. Chem. C., 117, 9881 (2013).

水素結合型 Ru 錯体から作られる導電性多孔質結晶の電気化学的挙動 (東理大理*, 中央理工**)〇西村僚太*, 芳賀正明**, 亀渕 萌*, 田所 誠*

Electrochemical redox behaviors of conductive nanoporous crystal constructed from H–bonding ruthenium complexes (TUS*, Chuo Univ.**)ORyota Nishimura*, Masa-aki Haga**, Hajime Kamebuchi*, Makoto Tadokoro*

【序論】強い水素結合で連結された金属錯体の混合原子価状態をもつ結晶は、結晶固体のまま PCET (proton-coupled electron transfer)を起こし、半導体的な挙動を示す。 [Ru^{III}(Hbim)₃] (Hbim⁻ = 2,2-biimidazolate monoanion) 錯体は互いに相補的な強い水素結合で連結され、 \sim 2 nm の大きさの純1次元のナノチャネル空孔をもつ多孔質

結晶 {[Ru^{III}(Hbim)₃]}_n(<u>1</u>) を形成する(図 1)。この <u>1</u>の CV 測定は、構築素子の[Ru^{III}(Hbim)₃]が、Ru^{II} <sup>
→</sup> Ru^{III}の一段階一電子移動の酸化還元ピークを示 すのとは異なり、可逆な二段階多電子移動の酸化還 元ピークを観測できることが分かった。すなわち、 この結晶は集団的な{Ru^{II}/Ru^{III}}_nの混合原子価状態 を発生することが特徴である。さらに、私たちはこ のような集団的な{Ru^{II}/Ru^{III}}_nをもつ混合原子価結

晶 { $[Ru^{II}(bim)(Hbim)_2]$ [$Ru^{II}(H_2bim)(Hbim)_2$] [$K(MeOBz)_6$] $_n$ (2) (MeOBz = methyl benzoate) を単離・同定することに成功した。この2 の構造 的な特徴は、 Ru^{II} 錯体と Ru^{III} 錯体が交互に相補的 な水素結合を形成し、ハニカムシートを形成するこ とである。このハニカムシートの六角形空孔内部に は、図2のように[$K(MeOBz)_6$]+ が包接されていた。 また、結晶2 の各ハニカムシートは互いにずれて 積層し、結晶1 よりは小さなチャネル空孔を形成 し、規則的な K+dオンの1 次元配列をもっていた。



図1 結晶<u>1</u>の多孔質構造



図2結晶<u>2</u>の単位空孔構造

本研究では、結晶 <u>1</u> の CV によって空孔内を出入りする電解質カチオンのメカニズム について考察するために、カチオンの立体的な嵩高さを変化させて固体 CV を測定し た。また、結晶 <u>2</u> の異方的な交流インピーダンスによる温度変化を単結晶で測定し、 その伝導機構の解明を目指した。 【結果と考察】結晶 2 の固体 CV 測定は、MeCN 中で単結晶を作用電極上に membrane filter (ϕ =3 µm) で固定化し、電解質カチオンを R₄N+(R = *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen, *n*Hex, *n*Hep, *n*Oct) と立体的に変化させて行った。R = *n*Pr, *n*Bu, *n*Pen と変化させた測 定では、ブロードな 2 段階多電子の酸化還元ピークが観測されたが、R = *n*Hex, *n*Pen, *n*Oct では Ru^{III}/Ru^{III} *** Ru^{II}/Ru^{III} のピークが 2 段階に分裂し、Ru^{II}/Ru^{III} *** Ru^{II}/Ru^{III} に由来する酸化還元ピークが小さくなる傾向が確認された。(図 3) Ru^{III}/Ru^{III} *** Ru^{II}/Ru^{III}に由来するピークが二段階に分裂する理由は、電解質カチオンが嵩高くな ることによる電子の移動速度の変化によるものであると考えている。一方、Ru^{II}/Ru^{III} *** Ru^{II}/Ru^{III}に由来するピークが小さくなる理由は、電解質カチオンが嵩高いほど顕著 に現れており、小さなチャネル内部にカチオンが自由に出入り出来ないことによる吸 着波の影響に由来するものであると考察した。

結晶 2 の単結晶の交流インピーダンス測定の温度変化を行ったところ、K+イオンが 配列たチャネル方向に対して、ほぼ垂直なシート方向の伝導度が 297 K までの最大値

(5.12 x 10⁻⁶ S/cm) でおよ そ 50 倍以上高くなってい た。結晶2の構造は、チャ ネル方向に沿って K+イオ ンが規則正しく配列してい ることから、この方向の伝 導度が高いと思われたが、 実際は室温で 1.59 x 10-7 S/cm までしか増加しなか った(図 4)。 K+イオンの伝 導が発現しているチャネ ル方向に対して垂直方向 の伝導度が高くなった理 由は、現在のところ、ハ ニカムシート方向では水 素結合したプロトン移動 と Ru^{II/III} 混合原子価状態 の電子の揺らぎによるホ ッピング伝導が同時に起 こる PCET 伝導が発現し ていると考えている。



触媒微粒子の合成評価を目指した粒子トラップ−ラマン分光装置の開発(学習院大学) ○江口 貴昭、河野 淳也

Development of Paul trap - Raman spectrometer for synthesis and evaluation of catalyst particle

(Gakushuin Univ.) oTakaaki Eguchi, Jun-ya Kohno

【序論】単一粒子トラップ装置を用いて微小液滴試料から1粒の触媒粒子を合成 し、そのトラップ触媒粒子の反応性を短時間で評価することを目標に研究を進めて いる。触媒は、水溶性の原料を液滴としてトラップ内に導入し、CO2 レーザーの照 射によって焼成し合成しようと考えている。このとき、焼成による目的物の生成を 確認する必要がある。そこで本研究ではトラップされた生成物単一粒子の同定用に ラマン分光装置の開発を行った。

【実験】トラップ粒子評価用ラマン分光装置の概略図を図1に示す。トラップ装置 はイオン化電極、および上下エンドキャップ電極とそれに挟まれたリング電極から 構成した。イオン化電極で電荷を付与した液滴は、リング電極に印加した高周波電 圧(50~500 Hz, 3~4 kVpp)によってトラップした。図1のトラップ電極部はこのリ ング電極の断面図を表している。リング電極は厚さが10 mm で8方向に直径2 mm の穴が空いている。これらの穴によって液滴の観察、レーザー照射およびラマン散 乱光の集光を行った。粒子トラップの様子はLED 照明と CCD カメラにより観察し た。

ラマン散乱光の観測方法を以下に示 す。Nd:YAG レーザーの2倍波(100 mW, 532 nm)をレンズで集光し、トラ ップ液滴に照射した。トラップ液滴か らの散乱光を分光器に導き、光電子増 倍管により検出した。得られる光電流 は電圧に変換して、測定結果がPCに 自動記録されるようにした。分光器の 波長は、ステッピングモーターをPC 制御することで正確に変化させた。分 光器の校正は Ne ランプを用いて行っ



図1 ラマン分光装置概略図

た。トラップ液滴からの SO₄²のラマンバンドの観測を期待して、試料として 1.5M の Na₂SO₄水溶液を用いた。試料は直径約 70 µm の液滴として装置に導入してトラ ップした。その後、溶媒が蒸発し、乾燥した微粒子についてラマンスペクトルを測 定した。一方、比較のため Na₂SO₄結晶をガラスキャピラリに付着させてトラップ 内に挿入し、同様にラマンスペクトルを測定した。 【結果】トラップした Na₂SO₄の粒子を CCD カメラによって観察した結果を図2に

示す。粒子の直径は約 50 µm だった。このト ラップ粒子に Nd:YAG レーザーを照射し、得 られたラマンスペクトルを図 3 に示す。測定 したラマンスペクトルには、ラマンシフト 1200 cm⁻¹に SO₄²の逆対称伸縮振動に帰属で きるピークが観測された。次にキャピラリを用 いて、Na₂SO₄結晶のラマンスペクトル測定を 行った。その結果を図 4 に示す。キャピラリ 付着粒子のラマンスペクトルには 990 cm⁻¹に SO₄²の対称伸縮振動のピークが観測された。 また 1100 cm⁻¹に逆対称伸縮振動のピークが 観測された。

【考察】図3のラマンスペクトルはラマ ンシフトの増加に伴ってベースラインが 減少していた。これはレイリー散乱の影 響によるものであると考えられる。キャ ピラリでの測定ではさらに強くこのレイ リー散乱の影響が現れた。そこでカラー フィルターを追加するとベースラインの 傾きがなくなった。図3のトラップ粒子 のスペクトル測定ではカラーフィルター を追加するとピーク強度も減少するた め、使用しなかった。

過去の報告によると Na₂SO₄結晶の ラマンスペクトルには、ラマンシフト 988 cm⁻¹に最も強い対称伸縮振動ピーク がある。またラマンシフト 1147 cm⁻¹に 弱い逆対称伸縮振動のピークがある [1]。それらのピークは図4のキャピラ リを用いた場合には観測された。図3の トラップ粒子を用いた測定でも逆対称伸 縮とみられるピークは観測された。しか し対称伸縮振動のピークは得られなかっ た。強い対称伸縮振動のピークが観測さ れない理由は現在検討中である。



図 2 トラップした Na₂SO₄ 粒子 の CCD カメラ画像



[1] A. Periasamy, S. Muruganand and M. Palaniswamy, RASAYAN J.Chem., 2, (2009), 981-989.

二元素金属クラスターの酸素付着特性

ロジウムバナジウム合金クラスターの酸素付着及び脱離 (東大院・総合) 〇黒川 穂高, 宮島 謙, 真船 文隆 Reaction of Metal Alloy Clusters with Oxygen

(The University of Tokyo) O Hodaka Kurokawa, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】ロジウムはその触媒活性の高さから自動車の三元触媒の1つとして広く活用されているが、その希少 性から他元素と比較し高価であり、安価かつ入手が容易な代替触媒の開発が望まれている。複数の元素 を組み合わせた他元素は代替触媒の候補の1つとして期待されているが、これらの反応性についての知 見は未だ少ない。そこで、本研究ではロジウムに異種元素を付加したロジウム合金クラスターを生成し、 酸素付着反応と、ロジウム合金酸化物クラスターの加熱による酸素の脱離を調べることで、合金化による ロジウムクラスターの性質の変化を評価した。

【実験】真空チャンバー内のRh金属ロッドとV金属ロッドにレーザーを照射し金属原子を蒸発させたところ に、7 気圧のHe キャリアガスを吹き付け冷却し、Rh_nV_m⁺クラスターを生成した。次に反応ガスセル内で N₂O と反応させた後、高真空槽内へ放出し飛行時間型質量分析器によって質量分析した。反応ガスセ ル内のN₂O 濃度をマスフローコントローラにより連続的に変化させながら各組成の強度変化を解析する ことで相対的な反応速度を求めた。各金属ロッドに照射するレーザーの強度を変化させることで、合金ク ラスターの組成範囲を変化させ上記の測定を繰り返し行なった。また、合金生成時に7気圧のHeガス中に 酸素を0.1%導入することで、Rh_nV_mO_l⁺クラスターを生成し、昇温脱離法によって合金酸化物クラスターの 酸素の脱離を観測した。

【結果及び考察】

(I) Rh_nV_m⁺ クラスターとN₂Oガスとの反応性

Rh_nV_m⁺ クラスターとN₂Oガスを反応させることにより 下の反応が進行した。そこで、RhをVで置換したこと による相対的な反応速度の変化を見積もった(図1)。

 $Rh_nV_m^+ + N_2O \rightarrow Rh_nV_mO^+ + N_2$ Rh_n^+ のみでは先行研究[1]と同様n = 4, 5, 6のクラン ターはN₂Oに対して低い反応性を示し、n > 9のクラス ターは相対的に高い反応性を示した。次にVを導入 すると、図1にあるように、比較的小さなn = 5, 6のクラ スターでは反応速度の大きな上昇が確認されたが、 一方でnが大きくなるにつれて反応速度の上昇幅は



図 1 $\operatorname{Rh}_{n} \operatorname{V}_{m}^{+}(m = 0, 1, 2)$ 及び $\operatorname{V}_{n+m}^{+} \operatorname{O} \operatorname{N}_{2} \operatorname{O}$ との相対反応速度

減少する傾向がみられた。これは、 V_n^+ の反応速度と Rh_n^+ の N_2O との反応速度の差異が、 Rh_n^+ が大きくなるにつれて小さくなるためだと考えられる。

(II) Rh_nV_mO_l⁺クラスターの熱的安定性

図2に $Rh_8O_l^+$ 、 $Rh_6V_2O_l^+$ 、 $Rh_5V_3O_l^+$ クラスターの酸素 の昇温脱離過程を示した。実験から、RhをVによっ て置換したRh_nV_m⁺クラスターは通常のRh_n⁺クラスター に比べ酸素をより多く取り込むことがわかった。Rhを V原子0~3個の範囲で置換した場合、300 K付近で は平均酸素原子付着数0が4~6増加し、1000 K 付 増加した。したがって、Vの置換により付着した酸素 は、Vに弱く付着し昇温により脱離するものと、Vに強 く吸着し今回の300 K~1000 Kでは脱離がみられな いものがあると考えられる。ところで、V_nO_m⁺クラスタ ーは $(VO_2)_n(V_2O_5)_m(O_2)_l^+$ の組成をとり、 VO_2, V_2O_5 ユ ニットの酸素は多光子解離過程においても脱離しに くいことが報告されている[2]。一方1000 K付近では $Rh_n O_m^+$ はn: m = 1:1の組成をとることが当研究室の 実験から判明している。したがって高温での付着数 の増加はV原子の導入の結果として説明できる。ま た(I)より、室温付近においてVと酸素の反応性がRh に比べ相対的に高いこと、V酸化物がV原子が+4価、 +5価をとるものが安定であることで、室温付近での0 の増加も説明できる。

また、生成した $Rh_nV_mO_l^+$ クラスターを加熱延長管中 で加熱し、酸素脱離の温度依存性を測定したところ、 (1)300~600 K、(2)600~850 K、(3)850 K~、及び (4)各温度帯にまたがったゆるやかな酸素脱離の4種 類の酸素脱離がみられた(図2参照)。 $Rh_8O_l^+$ では、 (2)(3)の脱離、 $Rh_6V_2O_l^+$ では(1)(2)(3)(4)の脱離、



図 2 Rh_{8-m}V_mO_l⁺クラスター (m = 0, 2, 3)の各組成の強度の温度依存性

 $Rh_5V_3O_l^+$ では(2)(3)(4)の脱離がみられた。(2)(3)は Rh_5^+ , Rh_6^+ , Rh_7^+ でも同じ酸素濃度域で観察されたことから、Rh由来の酸素の脱離を示す可能性が高い。一方、(4)の脱離は他の $Rh_nV_mO_l^+$ においてもV置換により生じており、かつ付着酸素数が多い場合によくみられた。また、クラスター中のV数が増えると(4)は減った。したがって置換したVに対し弱く付着している酸素が加熱とともに徐々に脱離する過程を表していると推測される。

【参考文献】

[1]Harding, D., Ford, M. S., Walsh, T. R., Mackenzie, S. R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2130–2136.

[2]Molek, K. S., Jaeger, T. D., Duncan, M. A., J. Chem. Phys. 2005, 123, 144313.

テンプレートフリー金ナノ粒子配列構造体の作製と その光励起空間モードの可視化 (早大院理工)○内田多佳子,今枝佳祐,井村考平

Visualization of optical field distributions excited on template-free self-assembled gold nanoparticles (Waseda Univ.) OTakako Uchida, Keisuke Imaeda, Kohei Imura

【序】貴金属ナノ微粒子は,自由電子の集団振動であるプラズモン共鳴により微粒子近傍に 光増強場を誘起する。集合体では,個々の粒子に励起されるプラズモン間の相互作用により 光電場のさらなる増強効果が期待され,化学反応場や分子センサーへの応用が考えられてい る。前回の討論会では,ポリスチレン(PS)自己集合体をテンプレートとして,金ナノ粒子 配列構造体の作製法を確立し,顕微分光法によって作製した構造体の光学特性およびラマン 活性を評価し報告した。本研究では,この作製法をさらに発展させ,テンプレートフリーの 配列構造体を作製した。また,散乱スペクトル測定および理論計算により,金ナノ粒子配 列構造体の光特性にテンプレートが及ぼす影響を評価した。さらに,顕微分光イメージン グにより,ナノ粒子集合体における光励起空間モードの可視化を行った。

【実験】本研究で開発したテン プレートフリー金ナノ粒子配列 構造体作製法の概略図を図1に 示す。この作製法では,まず,

(1) ガラス基板上に PS 球(直径 500 nm)を滴下し,密閉した容器の中で24時間静置して乾燥させ,PS 自己集合体を形成さ



図 1. テンプレートフリー金ナノ粒子配列構造作製法の概略図。 (1) PS 球を展開・乾燥後,自己集合体を形成。(2) PVA を滴下し, テンプレートを作製。(3) 金ナノ粒子を導入し,配列構造体を作 製。(4)作製した基板をトルエンに浸し, PS 球を除去。

せる。次に,(2) PS 自己集合体にポリビニルアルコール (PVA) をスピンコートしてテンプ レートを作製する。続いて,(3) 作製したテンプレートに金ナノコロイド溶液 (粒子直径 100 nm)を展開し,自己集合により金ナノ粒子配列構造を作製する。最後に,(4) 作製した基板 をトルエンに浸すことで,テンプレートである PS 自己集合体を取り除いた金ナノ粒子配列を 作製する。

作製した金ナノ粒子配列の形状は走査型電子顕微鏡(SEM)により評価し、その光学特性 は暗視野顕微鏡を用いた散乱スペクトル測定および離散双極子近似に基づく理論計算により 評価した。作製した構造体の光電場と空間モードの可視化には、金の二光子発光を励起して 顕微分光イメージング(励起波長 800 nm)を行い、作製した金ナノ粒子配列構造体の可視化 を行った。さらに、増強効果に関する知見を得るため、ラマン活性色素分子(ローダミン 6G) を試料表面にスピンコートし、顕微ラマン分析(励起波長 633 nm, 785 nm)を行った。 【結果と考察】図2に PS 自己集合体を除去した, テン プレートフリー金ナノ粒子配列構造の SEM 像を示す。 図中の明部は,金ナノ粒子(直径 100 nm)部分に相当する。 図2および表面形態像測定から,六角配列を保持したテン プレートである PS 自己集合体が除去されていることがわ かる。

図3に,作製した配列構造体において測定した散乱スペ クトルを示す。図より,可視から近赤外域にかけて複数 のピーク波長が観測されることが分かる。図3中の破線は, 離散双極子近似を用いて計算した配列構造の散乱スペク トルを示す。図から,シミュレーション結果が実験結果を 定性的に再現することが分かる。シミュレーション結果の 解析から,波長510 nmの共鳴帯が単量体プラズモン,波 長640 nm が三量体プラズモン,波長880 nm が三量体対の プラズモン共鳴に帰属されることが明らかとなった。650 nm 付近には複数の共鳴帯が観測されるが,これは粒子間 距離が変化することで共鳴ピークがシフトすることに起 因する。三量体対のプラズモンは三量体間距離が近づくに つれてピーク強度は増加し、レッドシフトすることが明ら かとなった。

図4に、ローダミン分子をスピンコートした配列構 造およびガラス基板上で測定した表面増強ラマン散乱 スペクトル(励起波長 633 nm, < 0.4 mW,スポット径 ~ 4 µm)を示す。赤線は金ナノ粒子配列,黒線はガラス基板 の結果を示す。金ナノ粒子配列では、ラマンピークが観測 され、ピークはそれぞれローダミン分子の振動モードに帰 属される。一方、ガラス基板上ではラマン信号は確認され ない。このことから、作製した構造体では、ラマン信号が 著しく増大することが明らかとなった。テンプレートフリ ー配列体で観測されたラマン強度は、テンプレートがある



図 2. 作製した金ナノ粒子(直径 100 nm) 配列構造の SEM 像。



図 3. 作製した金ナノ粒子配列構造 の散乱スペクトル。実線:実測, 破線:シミュレーション。



図 4. ローダミン 6G のラマン散乱 スペクトル。赤線:テンプレート フリー金ナノ粒子配列,黒線:ガ ラス基板。励起波長 633 nm。

場合と比較して約 2.0 倍であった。さらに、試料の二光子励起測定を行った結果、金ナノ粒 子配列構造体近傍において光電場が極めて増強することが明らかとなった。また、金ナノ粒 子集合構造の配向に依存した偏光特性を示すことが明らかとなった。

以上のように,多段階の自己集合プロセスにより,テンプレートフリー金ナノ粒子配列 の作製法を開発し,ナノ粒子集合体に特有な光励起状態が誘起されることが明らかとなった。 この光励起状態は,光化学反応の応用に有効であると期待される。

レーザー加工による金属メソ円形構造体の作製とその顕微分光研究

(早大院理工) 〇 平野祐樹, 井村考平

【序】数百 nm~数 µm のメソスコピックスケールの空間構造を持つメソ構造体は,バルクと は異なる光学特性を示す。特に貴金属メソ構造体は,プラズモン共鳴により光増強効果など 特異な光学特性を示すことから,光反応場や光デバイスなどへの応用が期待されている。プ ラズモンの特性は,メソ構造体のサイズや形状に依存し,これを簡便かつ自在に加工する技 術が求められている。本研究では,レーザー加工による3次元メソ構造体の作製法を確立し, 作製した構造体の光学特性を究明することを目的とした。

【実験】貴金属メソ構造体は、ガラス基板上に蒸着した金属薄膜に、パルス発振レーザー光 を照射して作製した。メソスコピックスケールでの加工を実現するために、自作の光学顕微 鏡を用い、チタンサファイヤレーザー光(波長 800 nm)を回折限界程度の微小スポットに絞 った。レーザー光の露光時間、光強度を調整して、金属薄膜上に構造体を作製した。構造体 の形状は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価した。また、構造体の光学特性は、光学顕 微鏡、および開口型近接場光学顕微鏡(SNOM)を用いて評価した。散乱および透過測定は、 光源としてキセノンランプを用いた。

【結果と考察】レーザー加工により,入射光平均パワー>400 mW で金マイクロホール構造が, 200~400 mW で直径数 µm の金マイクロバンプ構造が, <200 mW で直径 600~900 nm の金 ナノバンプ構造が作製されることが明らかとなった。金マイクロホール構造の AFM 測定結果 から,ガラス基板が隆起していないことが明らかとなったため,金マイクロバンプ構造体は, 隆起した金薄膜とガラス基板の間が中空になっていると推測される。図1 に,レーザー加工 により金薄膜上に作製した金マイクロバンプ構造の AFM 像を示す。図中の明部と暗部は、そ れぞれ隆起部分と平坦な薄膜部分に相当する。AFM のラインプロファイルから、金薄膜分は 厚さ約 15 nm,隆起部分は高さ約 260 nm,直径約 1.7 µm であることが明らかとなった。また、 加工により作製される最小の構造体は、AFM のラインプロファイルから、隆起部分は高さ約 68 nm,直径約 640 nm であることが明らかとなった。直径は、光の回折限界から見積もられ る光スポット径と同程度であるため、光照射部分のみが加工されている。図2 に、光学顕微

鏡を用いて測定した,金マイクロバンプ構造の散乱スペクト ルを示す。散乱スペクトルは,金薄膜上での散乱光強度を *I*₀, 金マイクロバンプ構造での散乱光強度を *I* として,*I*/*I*₀より評 価した。金マイクロバンプ構造の散乱スペクトルは,波長 420 nm,670 nm 近傍にピークを示す。スペクトル形状が平坦な金 薄膜と明らかに異なることから,実測された共鳴構造はプラ ズモン共鳴に起因すると推測される。図 3 に,SNOM を用い て測定した金マイクロバンプ構造体の近接場吸収スペクトル



図 1. 金マイクロバンプ構 造の AFM 像

を示す。図1中で、構造の金薄膜部分で の透過光強度を Io, 隆起部分での 2 点の透 過光強度を, それぞれ *I=I*1, *I=I*2 とした時, -(I-I_0) /I_0 を縦軸とする。金マイクロバ ンプ構造の近接場吸収スペクトルは、金 マイクロホール構造および金薄膜とは異 なる吸収特性を示すことが明らかとなっ た。また,金マイクロバンプ構造は, *I=I*1 において、出射偏光に依らず同じ近接場 吸収特性を示し,波長 450 nm, 710 nm 近 傍に共鳴帯を,波長 570 nm 近傍に透過光 の増強帯を持つ。近接場吸収スペクトル と散乱スペクトルの共鳴構造が一致する ため, 近接場吸収の共鳴帯も, プラズモ ン共鳴に起因すると推測される。図4(a, b) に, SNOM を用いて測定した金マイク ロバンプ構造の近接場透過像を示す。図 中の明暗は,透過光強度の強弱に相当す る。波長 570 m で観測した近接場透過像 では, 図 4 (a) 中の点 A→B→C の順に, 透過光が,弱→強→微弱となることがわ かった。波長 710 m で観測した近接場透 過像では, 図4(b)中の点A'→B'→C' の順に,透過光が,強→弱→微強となる ことがわかった。図 4 (c) に示す,構造 の頂点を横切る透過光強度のラインプロ ファイルから,透過光の強/弱が同じ位 置で対になっていることがわかる。散乱 測定, 近接場吸収測定結果より, 波長 570 nm, 710 nm で観測した透過像は、プラズ モン共鳴に由来する吸収と、プラズモン 共鳴を介した異常透過光現象に由来する と解釈できる。点 A の透過光強度が金薄 膜と比べて強弱を示す現象は, 金マイク ロホール構造の近接場透過像でも観測さ れた。

レーザー加工法による,3次元的に滑ら かな金メソ円形構造体の作製法を検討し





図 3. 金マイクロバンプ構造の近接場吸収ス ペクトル



図 4. 金マイクロバンプ構造の近接場透過像 波長(a) 570 nm,(b) 710 nm,(c) 透過光 強度のラインプロファイル(青: 570 nm,緑: 710 nm)。

た。加工条件により、構造形状とサイズの制御が可能であることが明らかとなった。金マイ クロバンプ構造の近接場透過像は、プラズモン共鳴に起因する異常透過光現象に由来した像 を示すことから、異常透過光現象を用いた光化学反応場としての応用が期待される。

チオラート保護金クラスターにおける

異原子ドープ効果の解明:配位子交換能

(東理大院・総合化学) 〇加藤彩乃、江黒真琴、新堀佳紀、藏重亘、根岸雄一

Effect of Foreign Atom Doping to Thiolate-Protected Gold Clusters

for the Ligand Exchange Reaction

(Tokyo Univ. of Sci.) OAyano Kato, Makoto Eguro, Yoshiki Niihori,

Wataru Kurashige, Yuichi Negishi

【序】チオラート保護金クラスターは、他の有機分子によって保護された金属クラスターに比べ安定であり、またバルクの金では見られない、サイズ特異的性質を発現することから、新規機能性ナノ材料としての

応用が期待されている。当研究室では金クラスターの中 でもサイズが小さくかつ安定な Au₂₅(SR)₁₈ に対して異原 子ドープを用いることにより、クラスターにもたらされる物 性の変化について探求してきた。例えば、Pd をドープし たクラスターは、安定性が向上することや反応性を向上 させることが知られている。また、Ag をドープすると発光 波長が変化することや、Cu をドープすると HOMO-LUMO ギャップが減少することが明らかになっ ている。一方、配位子交換反応は、クラスターをチオー ルと反応させ、配位子を他のチオールで置き換える反 応のことである。配位子交換反応を用いて様々な機能 性配位子をクラスターに導入することが可能であると 期待されている。本研究では、クラスターと導入チオー



図 1 各金属クラスターの構造 (a)Au₂₄Pd(SC₂H₄Ph)₁₈, (b)Au_{25-x}Ag_x(SC₂H₄Ph)₁₈, (c)Au_{25-x}Cu_x(SC₂H₄Ph)₁₈



図 2 配位子交換前後のクラスターの MALDI-MS. (a)Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ (b)Au₂₄Pd(SC₂H₄Ph)₁₈ (c)Au_{25-x}Ag_x(SC₂H₄Ph)₁₈ (d)Au_{25-x}Cu_x(SC₂H₄Ph)₁₈

ル間での配位子交換反応^[1]の反応速度において、異原子ドープの与える影響を明らかにすることを目的 とした。

【実験】配位子交換反応における反応速度はマトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-MS)によって評価した。始めに各金属クラスター(Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈、Au₂₄Pd(SC₂H₄Ph)₁₈、 Au_{25-x}Ag_x(SC₂H₄Ph)₁₈、Au_{25-x}Cu_x(SC₂H₄Ph)₁₈(図1(a)~(c)) 0.1 µmol を 600 µl の CH₂Cl₂に溶かした。 その後、C₈H₁₇SH 50 µmol を加え、任意の反応時間におけるクラスターの MALDI-MS を測定し交換され た配位子数の経時変化を追跡した。

【結果と考察】図 2(a)-(d)に配位子交換前後のクラスターの MALDI-MS を示す。どの金属クラスターの MALDI-MS においても、配位子交換反応前に比べて配位子交換反応後のピークが増加していることに より、配位子交換反応が進行している様子が見て取れる。図3に MALDI-MS によって得られた各クラスタ ーの交換された配位子数の平均値の経時変化を示す。各時間において各金属クラスターの交換された 配位子数の平均値を比較すると、Pdをドープしたクラスターと、Cuをドープしたクラスターが最も配位子が 多く交換されている様子が見て取れる。このことはAu₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈に Pd あるいは Cu をドープすると、配 位子交換反応速度が大きくなることを示している。また、Cu に関しては平均ドープ数が大きくなるほど配 位子交換反応速度が大きくなる様子が確認できた。一方、Ag をドープしたクラスターに関しては、Au₂₅ と 反応速度に顕著な違いは確認できなかった。

配位子交換反応は図4のように導入チオールがオリゴマーの金属を攻撃し、導入チオールの硫黄とオ リゴマーの金属間で結合をつくることで反応が開始すると考えられている^[2]。したがって、クラスターの安 定状態での価電子数やクラスター構成金属の電気陰性度、またクラスターの構造が配位子交換反応速 度に影響を与えていると予想される。先行研究により、Au₂₅(SR)₁₈にPdをドープすると安定状態での価電

子数が減少し、このことが配位子交換反応速 度の向上につながるということや、Pd はクラス ターの構造に歪みを生じさせ、導入チオール が近づきやすいサイトを生じさせることで配位 子交換を促進させると考えられている^[1]。Auと Ag、Cuの電気陰性度はそれぞれ 2.54、1.90、 1.90 であり、Ag、CuはAuと比較して電気陰性 度が小さいため導入チオールが近づきやすく なっていると考えられる。しかし、近年の精力 的な研究により、Pd は Au₂₅(SR)₁₈のコア中心 部分、Ag はコア表面、Cu はオリゴマー部分に ドープされていることが明らかとなっている(図 1(a)-(c))^[3]。AgとCuは、電気陰性度は同じで あるが、Cu は反応部位であるオリゴマーにド ープされるため、配位子交換反応をより促進さ せていると推察される。一方、Ag は反応部位 ではないコア表面にドープされるため、あまり 配位子交換反応に影響を与えていないと考え られる。また、Cuをドープしたクラスターは、Au とCuの原子半径の違いにより、幾何構造にわ ずかな歪みを生じることも明らかになっている [4]。この歪みが配位子の近づきやすいサイトを 増加させ、配位子交換反応速度を促進させる 要因の一つになっているとも考察される。



図 3 各クラスターの反応時間における平均交換 配位子数の経時変化



[1] Y. Niihori, W. Kurashige, M. Matsuzaki and Y. Negishi, *Nanoscale*, 2013, 5, 508-512
[2] C. L. Heinecke, T. W. Ni, V. Makinen, O. A. Wang, H. Hakkinen and C. J. Ackerson, *J. Am. Soc.* 2012, 134, 13316-13322

[3] S. Yamazoe, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi and T. Tsukuda, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 25284-25290

[4] Y. Negishi, K. Munakata, W. Ohgake, and K. Nobusada, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 2209-2214