

## 赤外-可視和周波発生振動分光法と分子動力学計算を用いた イオン液体/アルコール界面構造の研究

(東工大・物質理工<sup>1</sup>、富山大院・理工<sup>2</sup>、東北大院・理<sup>3</sup>、京大・ESICB<sup>4</sup>、Sogang大<sup>5</sup>)  
○岩橋崇<sup>1</sup>、石山達也<sup>2</sup>、森田明弘<sup>3,4</sup>、Kim Doseok<sup>5</sup>、大内幸雄<sup>1</sup>

### Infrared-visible sum-frequency generation vibrational spectroscopy and molecular dynamics simulation studies on liquid/liquid interfaces of alcohols and ionic liquids

(Tokyo Tech.<sup>1</sup>, Univ. Toyama<sup>2</sup>, Tohoku Univ.<sup>3</sup>, Kyoto Univ. ESICB<sup>4</sup>, Sogang Univ.<sup>5</sup>)  
○T. Iwahashi<sup>1</sup>, T. Ishiyama<sup>2</sup>, A. Morita<sup>3,4</sup>, D. Kim<sup>5</sup> and Y. Ouchi<sup>1</sup>

**【序】** 常温で液体状態の塩であるイオン液体 (IL) は低い蒸気圧やイオン伝導性など通常の分子液体が持ち得ない特異な性質を有し、新規液体材料群として注目を集めている。特に一部の IL は極性/非極性溶媒双方と界面を形成することが見出され、液/液二相系の多様化や水/油/IL 三相系という新たな反応場の構築を可能とした。一般的に IL の極性はアルコールと同程度とされるが、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>をアニオンに有する疎水性 IL 群は極性が同程度のアルコールとも界面を形成する<sup>(1),(2)</sup>。一方、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>を有する代表的な IL 種 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C<sub>n</sub>mim]PF<sub>6</sub>; Fig. 1) はエタノール以上の長鎖アルコールとは界面を形成するがメタノールには完全相溶を呈し、その界面形成の可否は極性より寧ろアルコールのアルキル鎖長と一定の相関性が認められる。そこで、我々は表面・界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光法 (IV-SFG) と分子動力学 (MD) 計算を相補的に使い、IL/アルコール界面における微視的構造・環境のアルキル鎖長依存性の理解を目指した。

**【赤外-可視和周波発生振動分光法】** IV-SFG は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光 ( $\omega_{\text{vis}}$ ) と赤外光 ( $\omega_{\text{ir}}$ ) を入射したときに発生する和周波光 ( $\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$ ; Fig. 2) を観測する。和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では反転対称中心を欠く表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされる。発生する和周波光の強度  $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$  は非共鳴項  $\chi_{\text{NR}}$  と共鳴項  $\chi_{\text{R}}$  から次式で表される。

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{r}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{r}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで、 $A_q$ 、 $\omega_q$  および  $\Gamma_q$  はそれぞれ  $q$  番目の基準振動モードにおける振幅強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上式でフィッティングすることで、表面・界面分子の配向状態や数密度などを検討できる。

**【実験】** IL/アルコール界面を形成する試料として、IL には [C<sub>n</sub>mim]PF<sub>6</sub> ( $n = 4, 8$ ; Fig. 1)、アルコールには ethanol-d<sub>5</sub>、1-propanol-d<sub>7</sub> 及び 1-butanol-d<sub>9</sub> を用いた。IV-SFG 測定システムはピコ秒 Nd:YAG レーザー (パルス幅~21ps、10Hz、1064nm) を基本とし、第三次高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生させ、さらに基本波との差周波として波長可変赤外光を得た。可視光には第二次高調波 (532nm) を用いた。SFG 測定はプリズム表面にスピン成膜した IL 薄膜をアルコールに接触させ、形成された界面に可視光と赤外光をそれぞれ入射角 65°、70° で集光した<sup>(1),(2)</sup>。反射方向に発生する和周波光はモノクロメーターや各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管にて検出した。

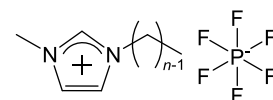


Fig. 1: [C<sub>n</sub>mim]PF<sub>6</sub> の構造。

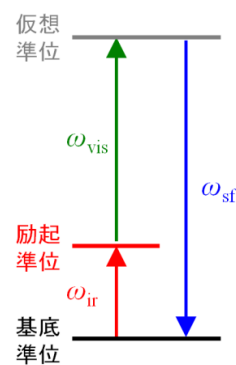
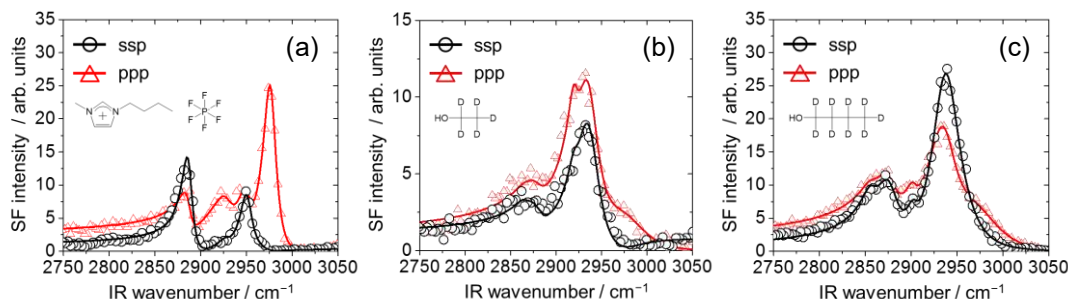


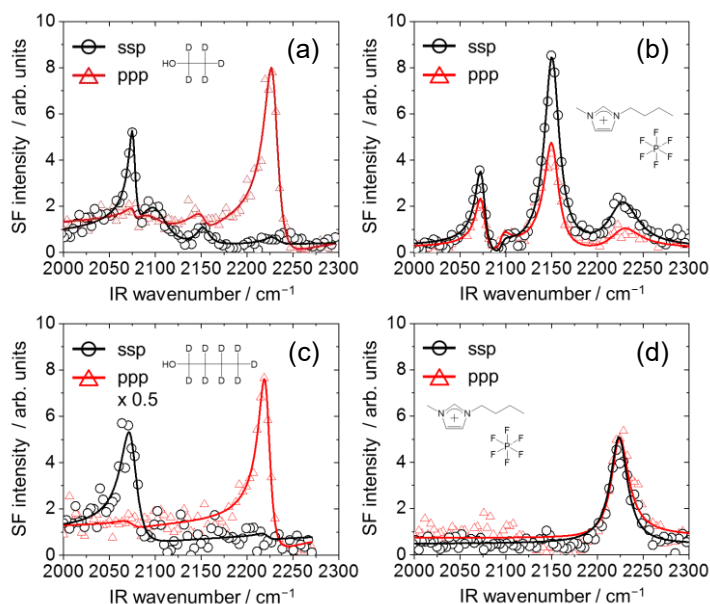
Fig. 2: IV-SFG のエネルギーダイアグラム。

**【結果と考察】**Fig. 3に[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>の空気界面と[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/アルコール界面における[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>カチオン由来のCH伸縮振動領域のSFGスペクトル(偏光組み合わせ:和周波・可視・赤外 = s・s・p, p・p・p)を示す。各ピークは~2870cm<sup>-1</sup>がCH<sub>3</sub>対称伸縮振動(r<sup>+</sup>)モード、~2950cm<sup>-1</sup>がr<sup>+</sup>モードのフェルミ共鳴、~2980cm<sup>-1</sup>がCH<sub>3</sub>反対称伸縮振動(r<sup>-</sup>)モードに帰属される。まず、空気界面と比較して[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/アルコール界面では共鳴ピークの大規模な広帯域化が見られた。これは液体/液体界面における多様な分子間相互作用状態に起因する不均一広がりに由来すると考えられる。一方、r<sup>+</sup>モードのピーク強度からブチル鎖末端CH<sub>3</sub>基の配向角を算出したところ<sup>(3)</sup>、配向分布のδ関数近似において ethanol-d<sub>5</sub>・butanol-d<sub>9</sub>界面でそれぞれ56°・54°と同程度の値が得られた。これは[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>カチオンの配向状態がアルコールのアルキル鎖長にあまり依存しないことを示唆する。



**Fig. 3:** [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>の(a)空気界面、(b)ethanol-d<sub>6</sub>界面および(c)butanol-d<sub>9</sub>界面のSFGスペクトル。

続いてFig. 4に各アルコールの空気界面と[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/アルコール界面におけるアルコール由来のCD伸縮振動領域のSFGスペクトルを示す。各ピークは~2070cm<sup>-1</sup>がCD<sub>3</sub>対称伸縮振動(r<sup>+</sup>)モード、~2150cm<sup>-1</sup>がr<sup>+</sup>モードのフェルミ共鳴、~2230cm<sup>-1</sup>がCD<sub>3</sub>反対称伸縮振動(r<sup>-</sup>)モードに帰属される。[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>カチオンとは異なり、アルコールの振動領域のSFGスペクトルは[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/アルコール界面において不均一広がりに起因するピークの広帯域化だけでなく、スペクトル形状の大きな変化が見られた。また、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/アルコール界面において ethanol-d<sub>5</sub>とbutanol-d<sub>9</sub>とでもスペクトル形状の大きな差異が現れた。これは空気界面と[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>/アルコール界面とではアルコールの配向状態が大きく異なり、その微視的構造・環境がアルコールのアルキル鎖長に強く依存することを示唆する。



**Fig. 4:** Ethanol-d<sub>5</sub>の(a)空気界面、(b) [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>界面、および butanol-d<sub>9</sub>の(c)空気界面、(d) [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>界面におけるSFGスペクトル。

当日はアルコールの配向状態の詳細な解析に加え、[C<sub>8</sub>mim]PF<sub>6</sub>や propanol-d<sub>7</sub>を含む系についてもMD計算の結果を交えて詳しく議論する。

### 【参考文献】

- (1) T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 12943–12946.
- (2) T. Iwahashi et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 24587–24597.
- (3) T. Iimori et al., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4860–4866.

1P062

SEIRA 分光法と電気化学測定による  
有機層—水面に存在するクラウンエーテルの金属イオン包接状態の研究

(広島大院・理<sup>1</sup>、IMS<sup>2</sup>)

○本田 匠<sup>1</sup>, 古谷 祐詞<sup>2</sup>, 灰野 岳晴<sup>1</sup>, 江幡 孝之<sup>1</sup>, 井口 佳哉<sup>1</sup>

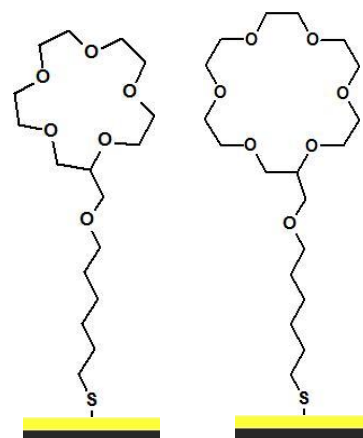
Structure of metal ion-crown ether complexes at the organic/water interface  
investigated by SEIRA spectroscopy and electrochemical measurement

(Hiroshima Univ<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>)

Honda Takumi<sup>1</sup>, Furutani Yuji<sup>2</sup>, Hino Takeharu<sup>1</sup>, Ebata Takayuki<sup>1</sup>, Inokuchi Yoshiya<sup>1</sup>

【序】

クラウンエーテル(CE)は溶液中において金属イオンを選択的に包接し錯形成することが知られている。我々は CE の金属イオン包接構造とイオン選択性の関連性を分光学的知見から明らかにすることを目的とし、表面増強赤外吸収スペクトル(SEIRA)を用いてそれらを明らかにしてきた。[1] 本研究では、CE のチオール誘導体を金薄膜上に化学吸着させサイクリックボルタンメトリー(CV)測定により金薄膜上に存在する CE の分子数や密度を求めた。さらに 15-Crown-5-アルカリ金属イオン錯体(15C5-M<sup>+</sup>)に対して SEIRA スペクトルの測定を行い、得られたスペクトルから金薄膜上における 15C5-M<sup>+</sup> 錯体の構造を推定した。また、これを金薄膜上に吸着させていない 15C5-M<sup>+</sup> の SEIRA スペクトルと比較することで、その構造の妥当性を検討した。



(a) 15C5-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub> (b) 18C6-C<sub>1</sub>OC<sub>6</sub>

図1 CE 修飾金薄膜

【実験】

SEIRA 測定および CV 測定に用いた金薄膜(7 nm)は、抵抗加熱による真空蒸着により製膜した。CV 測定用のサンプルは ITO 上に金薄膜を製膜し、SEIRA 測定用ではシリコン製の ATR プリズム上に製膜した。次に、製膜した金薄膜に CE のチオール化合物の DMSO 溶液を添加することで金薄膜上に CE の層を形成した。この試料について CV 測定を行い、金薄膜上の CE の密度を求めた。また SEIRA の実験では、アルカリ金属塩の水溶液を CE 修飾した金薄膜上に添加して 15C5-M<sup>+</sup> 錯体を形成させ、SEIRA スペクトルを測定した。このスペクトルと純水を添加したときのスペクトルの差し引きを行い、15C5-M<sup>+</sup>錯体の形成に伴う赤外吸収スペクトルの変化を差スペクトルとして得た。

【結果】

18-Crown-6(18C6)で修飾した金薄膜で CV 測定を行った。得たボルタグラムには金薄膜と結合しているチオール由来の不可逆な還元のパークが観測された。またこのパークの面積から移動した電子数を求め吸着していた分子の密度を求めた。求めた密度は  $1.4 \times 10^{-12}$  mol/cm<sup>2</sup> と算出され、これは分子が約 10 nm おきに吸着していることに対応している。分子の大きさを考慮すると、この密度は非常に希薄であると考えられ、現在結果の再現性を確認する実験を行っている。

図 2 に  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  イオンと  $15\text{C}5$  の錯形成前後の差スペクトルを示す。1100  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $15\text{C}5$  の CO 伸縮振動のピークが現れているが、 $\text{Na}^+$  では上向きに強く観測され、 $\text{Rb}^+$  では下向きに強く観測されている。上向きに強いピークは錯形成後の吸収強度が大きいことを示しており、下向きに強いのは錯形成後に吸収強度が減少していることを示している。このような金属イオンによるピークの形状の違いは、金薄膜上における  $15\text{C}5\text{-M}^+$  の配向の違いによるものと推測した。SEIRA の測定では、 $d\mu/dQ$  の向きが金薄膜表面に対して垂直となっているものが、選択的に増強されるという表面選択律が存在する。[2] また本研究に用いた分子の CO 伸縮振動の  $d\mu/dQ$  は、ほとんど  $15\text{C}5$  のキャビティ面と平行になっている(図 3)。これらのことから下向きに強度が大きく出ている  $\text{Rb}^+$  イオン包接錯体は、錯形成することで  $15\text{C}5$  の部分が金薄膜に対して平行な構造になっていると推測できる。この推測を実証するために、金薄膜に  $15\text{C}5$  を化学吸着させていない状態で同様に  $15\text{C}5\text{-M}^+$  の錯形成に伴う赤外吸収スペクトルの変化を調べた(図 4)。金薄膜に化学吸着していないために、膜上における配向の制限がなくなり、吸着させている時のようなピークの形状の違いが金属イオンごとに現れず、すべて微分形のピークを与えた。この結果からも金薄膜上における  $15\text{C}5$  部分の配向の違いによりピークの形状に差が現れたと考えることができる。[3]

#### 【参考文献】

- [1] Yoshiya Inokuchi, Takahiro Mizuuchi, Takayuki Ebata, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Tetsunari Kimura, Hao Guo, Yuji Furutani, *Chem. Phy. Lett.* 592 (2014) 90-95  
 [2] Masatoshi Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 70, 2861-2880 (1997)  
 [3] Yoshiya Inokuchi, Takayuki Ebata, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Tetsunari Kimura, Hao Guo and Yuji Furutani, *New J. Chem.*, (2015), 39, 8673-8680

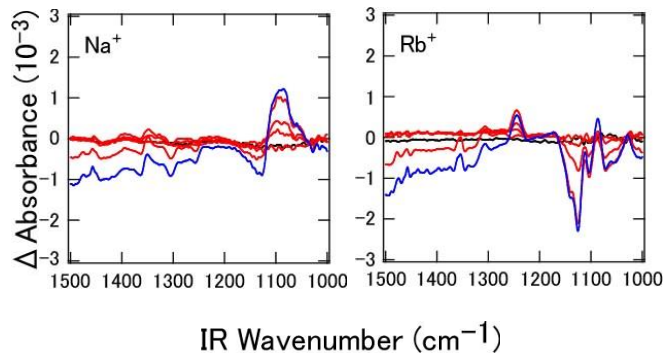


図 2 修飾金薄膜を用いた SEIRA スペクトル

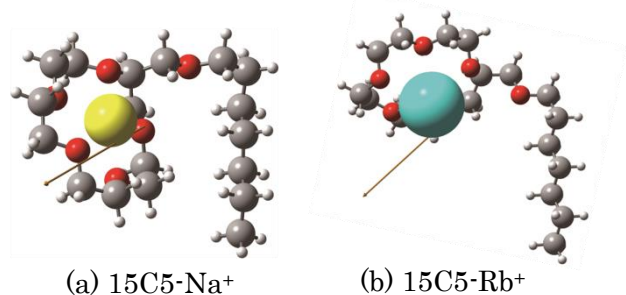


図 3  $15\text{C}5\text{-M}^+$  錯体の構造と

CO 伸縮振動の  $d\mu/dQ$  の向き

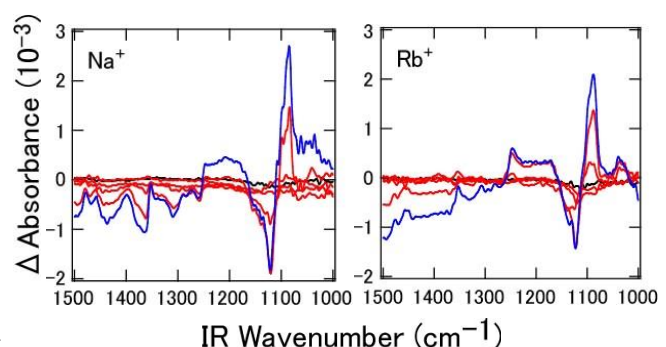


図 4 化学吸着せずに測定した SEIRA スペクトル

## 光照射による $\text{BiVO}_4$ 単結晶と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子の会合体形成と 励起キャリア寿命への影響

(京大院・理<sup>1</sup>, 東京理科大・理<sup>2</sup>) ○武田惇弘<sup>1</sup>, 則岡慎平<sup>1</sup>, 杉本敏樹<sup>1</sup>, 渡邊一也<sup>1</sup>,  
工藤昭彦<sup>2</sup>, 松本吉泰<sup>1</sup>

### Aggregation of $\text{BiVO}_4$ single crystal with $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ particles by light irradiation and its effect on carrier dynamics

(<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University. <sup>2</sup>Faculty of Science, Tokyo University of  
Science.) ○Atsuhiko Takeda<sup>1</sup>, Shinpei Norioka<sup>1</sup>, Toshiki Sugimoto<sup>1</sup>,  
Kazuya Watanabe<sup>1</sup>, Akihiko Kudo<sup>2</sup>, Yoshiyasu Matumoto<sup>1</sup>

**【序】** $\text{BiVO}_4$  は可視光照射により水を分解して酸素を発生できる光触媒で、水素発生能のある光触媒と組み合わせて Z-スキーム (図 1) を構築することにより可視光照射で水の完全分解が可能である。通常の Z-スキームでは酸化・還元反応に直接関与しないキャリアを、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ などを媒介させて消費しながら全体の触媒反応を進行させる必要がある。一方、 $\text{BiVO}_4$  は水素発生能のある  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  粒子と単純な物理接触をさせることにより水の完全分解を起こせることが報告されており[1]、人類の夢である「人工光合成」を実現できる系として注目を集めている[2]。しかし、 $\text{BiVO}_4$  と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  粒子は純水中で共に表面が負に帯電しているため、pH 調整[1]や焼成[3]などにより会合体を形成する工夫が必要とされていた。

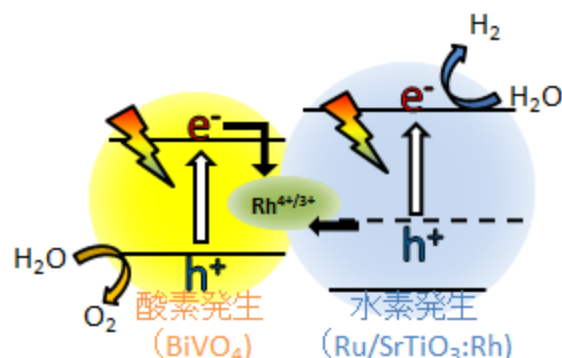


図 1:  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  による Z-スキーム系のエネルギーダイアグラム

また、 $\text{BiVO}_4$  単結晶における反応性には面方位依存性があることが知られており、(010) 面で還元、(110) 面で酸化反応が起きると考えられている[4]。この面方位依存性は逆反応を防ぐうえで極めて重要であり、粒子内に電子と正孔を空間的に分離する機構が内在していることが予想される。しかし、このような微視的機構の解明は従来の粉末試料全体を対象とした研究では困難であり、触媒単一粒子に注目した高い空間分解能を有した測定が有効である。

そこで、本研究では純水中において pH 調整なしでも光照射により  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  の会合体を形成できることを示すとともに、その会合体に対して顕微過渡吸収測定を行うことで、 $\text{BiVO}_4$  単結晶内におけるキャリア寿命の面方位依存性と会合体形成がこれに及ぼす影響を明らかにした。

**【実験】** $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  あるいはシリカ粒子を懸濁させた水中で空間的に固定された  $\text{BiVO}_4$  に 400 nm CW レーザーを照射し、粒子の凝集、および会合挙動を光学顕微鏡により観察した。また、水に浸漬した  $\text{BiVO}_4$  単結晶、及びこれと  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  の会合体について 532 nm のナノ秒パルス

スレーザーをポンプ光、633 nm の定常光をプローブ光として顕微過渡吸収測定を行った。633 nm の過渡吸収は正孔の吸収に帰属されている[5]。注目する  $\text{BiVO}_4$  単粒子に励起光をほぼ均一に照射し、プローブ光を 100 倍対物レンズで絞ることで  $1 \mu\text{m}^2$  程度の分解能で局所的な正孔密度減衰過程を観測した。ステージ操作でサンプルを移動することによって  $\text{BiVO}_4$  単粒子全体にわたる過渡吸収マッピングを行った。

**【結果と考察】(1) 光誘起会合：** $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  粒子は照射により  $\text{BiVO}_4$  と会合体を形成したが、シリカ粒子は  $\text{BiVO}_4$  周辺に集まるだけで会合現象は観測されなかった (図 2)。また、粒子の会合は  $\text{BiVO}_4$  単結晶の(110) 面でのみ観測された。このことから、長距離的な凝集はレーザー照射

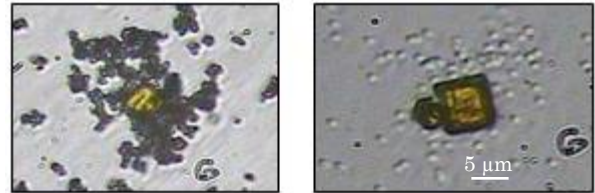


図 2：(左)  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  粒子 (右)  $\text{BiVO}_4$  とシリカ粒子の凝集・会合

により  $\text{BiVO}_4$  が温められて発生した水の対流によるものであり、 $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  との会合は光励起により帯電した  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  粒子間の静電力に起因するものと考えられる。すなわち、還元面である(010) 面には電子が蓄積しているために表面が負に帯電している  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  との反発が起こる一方、(110) 面には正孔が蓄積しており  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  との間に引力が働くためだと考えられる。

(2) 顕微過渡吸収：会合体形成前後において顕微過渡吸収測定により正孔寿命のマッピングを行った結果を図 3 に示す。会合体形成の前後どちらにおいても(010) 面よりも(110) 面で正孔寿命が長いという結果が得られた。これは正孔のトラップサイトが(010) 面よりも(110) 面により多く存在していることを示唆しており、先行研究[4, 6]の結果と一致する。また、会合体形成により粒子全体にわたって正孔の長寿命化が観測された。これは会合体形成によって  $\text{BiVO}_4$  内で生成された電子が  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  に移動し、 $\text{BiVO}_4$  内における励起キャリアの再結合速度の低下が起きたためだと考えられる。

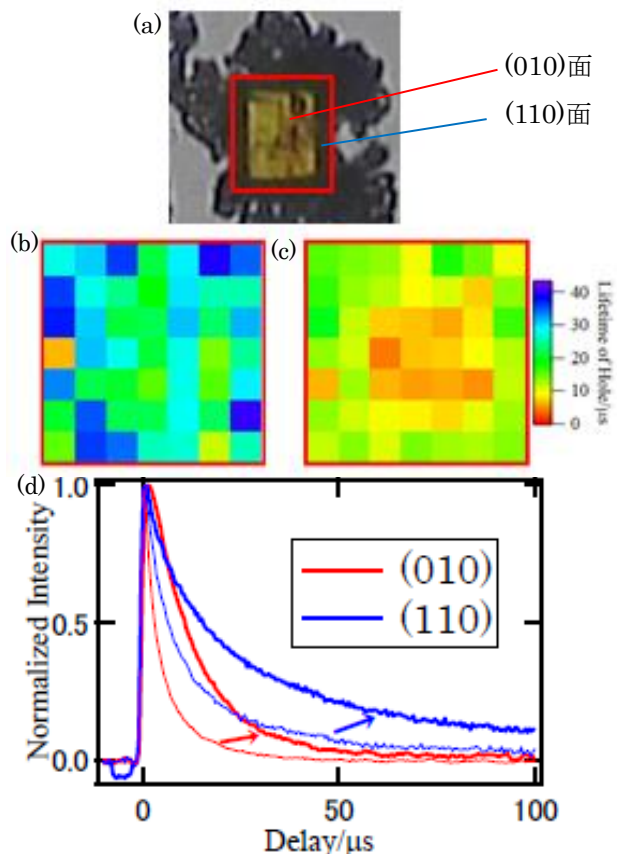


図 3：(a)  $\text{BiVO}_4$  と  $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$  の会合体 (b) 会合体の正孔寿命マッピング (c)  $\text{BiVO}_4$  単粒子の正孔寿命マッピング (d) 代表的な点での過渡吸収測定結果。細線は単粒子、太線は会合体における測定結果を示す。

**【参考文献】**[1]Y. Sasaki et al., *J. Phys.*

*Chem. C*, **113**, 17536 (2009), [2]A. Kudo and Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253

(2009), [3]Q. Jia et al., *Chem. Sci.*, **5**,

1513 (2014), [4]R. Li et al., *Nat Commun*, **4**, 1432 (2013), [5]N. Aiga et al., *J. Phys. Chem. C*,

**117**, 9881 (2013), [6]T. Tachikawa et al., *ACS Catal.*, **6**, 2250 (2016).

1P064

## 3d 遷移金属フタロシアニン薄膜の非占有電子状態

(佐賀大学 シンクロトロン光応用研究センター)

○山本 勇, 渡辺 隼太, 東 純平, 今村 真幸, 高橋 和敏, 鎌田 雅夫

Unoccupied electronic states of 3d-transition metal phthalocyanine thin films

(Synchrotron Light Application Center, Saga University)

OI. Yamamoto, H. Watanabe, J. Azuma, M. Imamura, K. Takahashi, M. Kamada

### 【序論】

金属フタロシアニン(MPc)類は、中心金属の違いによって多様な光学的性質や伝導性、磁性を示し、色素やセンサー、有機半導体材料など様々な応用分野で利用されている。このような多様な物性を解き明かすために、これまで多くの電子状態研究がなされてきた。特に、占有電子状態については、光電子分光法による研究が盛んに行われ、多くの知見が得られている。一方で、非占有電子状態については、高エネルギー分解能かつ波数分解できる測定手法が限られ、得られている情報が少ないのが現状である。本研究では、中心金属および擬ポルフィリン環に由来する非占有電子状態を明らかにするために、3d 遷移金属フタロシアニンである MnPc, ZnPc および中心金属を持たない H<sub>2</sub>Pc の単分子層膜について、角度分解 2 光子光電子分光(AR2PPE)測定を行うとともに、DFT 計算も行った。

### 【実験】

実験は、九州シンクロトロン光研究センター(SAGA-LS)の佐賀大学ビームライン BL13 で行った。AR2PPE 測定には、パルス幅~200 fs の Ti:Sapphire レーザー(COHERENT, Chameleon)を光源とし、その第 3 高調波( $h\nu=3.72-4.89$  eV)を用いた。光電子の検出器には、エネルギー分解能 1.5 meV の静電半球型アナライザー(MBS, A-1)を用い、角度分解能は 0.8 deg に設定した。基板には、分子との相互作用が十分小さいと期待される高配向性熱分解グラファイト(HOPG, SPI-1 grade)を用い、大気中で劈開後、超高真空中で 673 K、24 h の加熱クリーニングを行うことにより、清浄表面を得た。試料の各フタロシアニンは昇華精製されたものを用い、真空蒸着(蒸着速度~0.1 nm/min)により各フタロシアニン薄膜を作製し、その後、473 K、1 h の加熱処理を行うことで、均一な薄膜を得た。単分子層膜に相当する蒸着量は、仕事関数および鏡像準位の蒸着量依存性から決定した。実験は、全て室温で行った。

### 【結果と考察】

Fig.1(a)に HOPG 基板と各フタロシアニン単分子層膜の AR2PPE スペクトルを示す。横軸は、フェルミ準位を基準とした終状態エネルギーである。全ての試料で鏡像準位(IPS)と分子由来の複数ピーク構造( $H_n, L_n$ )が観測された。シャープな IPS が観測されたことから均一な単分子膜を作製できていることが確認できる。また基板の IPS とのエネルギー差は、仕事関数変化と良く一致した。分子

由来の占有電子状態( $H_n$ )と非占有電子状態( $L_n$ )の判別は、入射光子エネルギー依存性を調べることで行った。2PPE では、占有・非占有電子状態に由来するスペクトル構造は、入射光子エネルギー( $h\nu$ )を変えて測定すると、それぞれ  $2\Delta h\nu$  と  $\Delta h\nu$  でシフトする。観測された全てのピークは、このようなシフトを示した。この結果から作成したエネルギーダイアグラムを Fig.1(b)に示す。

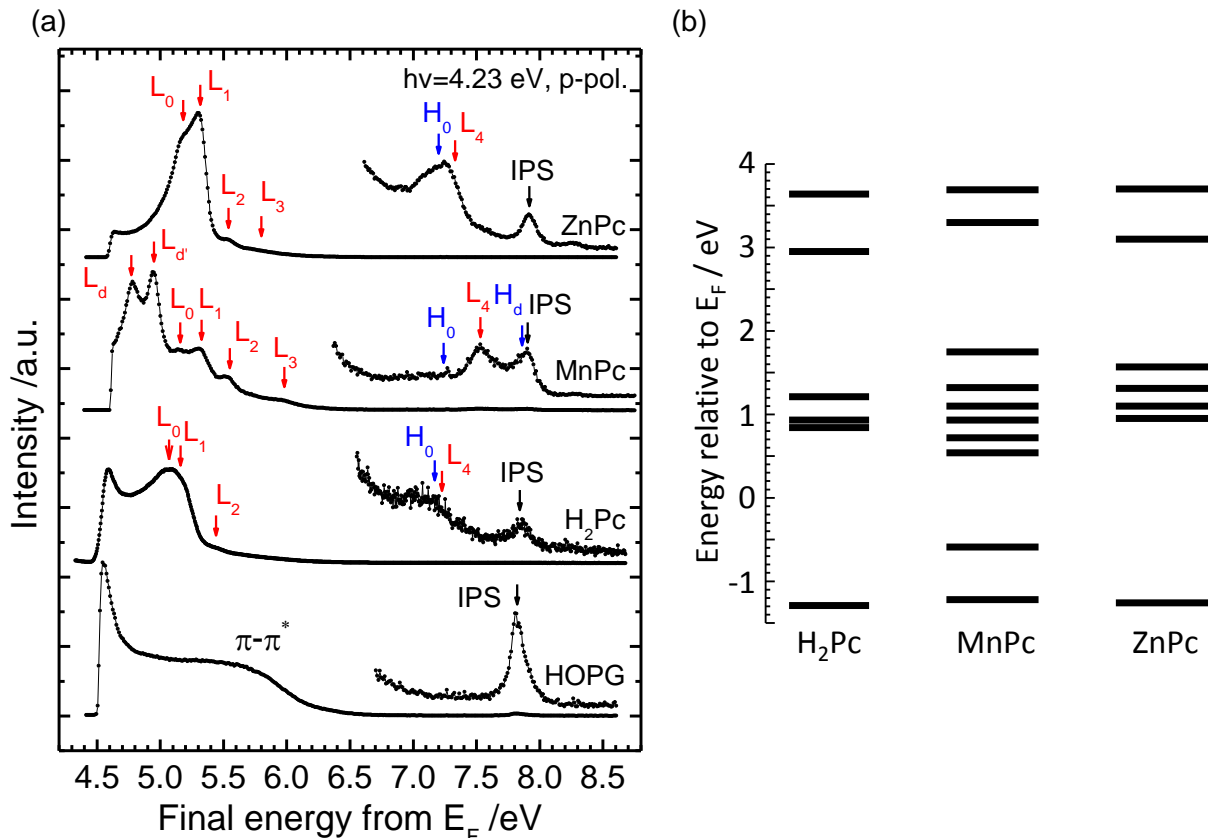


Fig.1 (a) HOPG および各フタロシアニン単分子層膜の AR2PPE スペクトル  
(b) 各フタロシアニン単分子層膜のエネルギーダイアグラム

占有電子状態のエネルギー位置は、同時に行った UPS 測定の結果と良い一致をした。また、Grobosch らの報告[1]と同様に、各フタロシアニン薄膜で擬ポルフィリン環に由来する  $H_0$  が観測され、MnPc 薄膜については、Mn3d 軌道に由来する  $H_d$  が観測された。

一方で、非占有電子状態については、各フタロシアニン薄膜で  $L_0-L_4$  がほぼ同じエネルギー位置に観測されたことから、これは擬ポルフィリン環に由来する非占有電子状態であると考えられる。また MnPc 薄膜では、 $L_d$  および  $L_d'$  が低エネルギー側に観測され、これは Mn3d 軌道が関与する非占有電子状態であることが示唆された。

また DFT 計算の結果との比較を行い、各フタロシアニンの LUMO と LUMO+1 の縮退が解けている可能性を見出し、それぞれ分裂幅が異なることがわかった。講演では、これら DFT の計算結果や入射光子エネルギー依存性の結果も併せて、中心金属が非占有電子状態に与える影響について議論する。

[1] M. Grobosch *et al.*, *Org. Electronics* 11 (2010) 1483.



## DBP/HOPG の電子状態の温度依存性および電荷ダイナミクスの解明

(阪大院理)○國枝省吾、森良亮、山田剛司、加藤浩之、宗像利明

## Temperature Effect on Electronic Structure and Electron Dynamics of DBP/HOPG

(Osaka Univ.) ○S. Kunieda, R. Mori, T. Yamada, H. S. Kato, and T. Munakata

**【序】** 有機薄膜は、不均一な構造をとり、電子状態にもその影響が現れる。太陽電池材料などで注目を集めている有機半導体 tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) (Fig. 1) を、Ag(111) 面上に成長させた薄膜は、1 ML が完成した後は、部分的に 3 ML、5 ML と 2 層ごとの島状成長をすることが STM、LEED によって知られている [1]。グラフアイト上においても、DBP は同様の構造をとると言われている [2]。

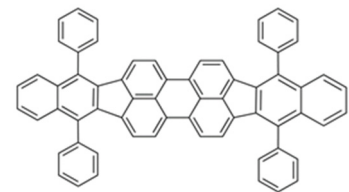


Fig.1 DBP 分子の構造

本研究グループでは、2光子光電子 (2PPE) 分光法により DBP 膜の  $E_F$  近傍の電子状態を測定し、各準位の帰属を行った [2D17]。本研究では、紫外光電子分光法 (UPS)、2PPE 分光を用いて、グラフアイト上 DBP 薄膜の、構造変化にともなう電子状態の変化をとらえた。また、基板の温度を上げると、2PPE スペクトルから DBP 分子由来の信号が消失するという興味深い現象を見出した。

**【実験】** 実験は超高真空中 ( $1 \times 10^{-10}$  Torr 程度) で行った。基板には高配向性熱分解グラフアイト (HOPG) を用い、加熱・清浄化した後に使用した。2PPE の光源には波長可変チタンサファイヤレーザー (パルス幅 100 fs、繰り返し周波数 76 MHz) の第 3 高調波 (3.96 - 4.77 eV) を用いた。UPS の光源は He 共鳴線 (He I : 21.2 eV) である。表面垂直方向に放出された光電子を静電半球型電子エネルギー分析器 (VG-CLAM4) を用いて測定した。蒸着量は水晶振動子計を用いて計測し、仕事関数の変化量から膜厚を見積もった。温度依存測定では、10 分間、試料を 250°C に加熱したのち、自然放冷とともに、スペクトルを測定していった。温度依存以外の測定は、室温で行った。

**【結果と考察】** Fig. 2 に、HOPG 上 DBP の膜厚依存 2PPE スペクトルを示す。横軸は、 $E_F$  を基準とした中間状態エネルギーである。Fig. 1 中の赤棒で示した 1.45 eV のピークは、DBP の LUMO バンド ( $v^+ = 0$ ) であり、赤丸で示した 1.30 eV に観測された微細構造は、正イオンの振動励起状態の生成によるものであり、LUMO ( $v^+ = 1$ ) と記す。このような微細構造は、UPS を用いて測定した HOMO バンドにも確認された。DBP の膜厚が 1 ML を超えると、1.10 eV に緑丸で示したピークが現れるとともに、LUMO ( $v^+ = 1$ ) のピークの強度が、LUMO ( $v^+ = 0$ ) に比べて大きくなっている。これは、DBP の膜厚が増えたことで、0.15 eV 安定化した LUMO 由来準位が生じたためと考えられる。ここで、安定

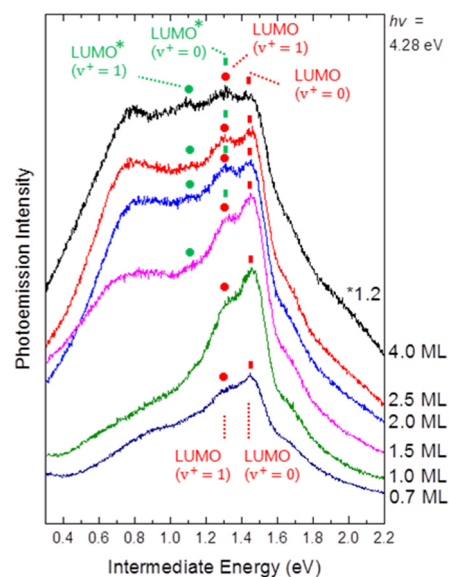


Fig.2 DBP/HOPG の膜厚依存 2PPE スペクトル

化したLUMO由来準位をLUMO\*と記し、バンドの振電ピークをLUMO( $v^+=0, 1$ )および、LUMO\*( $v^+=0, 1$ )と記す。LUMO( $v^+=1$ )とLUMO\*( $v^+=0$ )は、ほぼ重なっている。STMで得られた構造からは、LUMO\*はDBP分子が $\pi$ スタックしたことで生じると考えられる。そうであるならば、スタックした層が完成すれば、LUMO( $v^+=0$ )は消失するはずであるが、Fig. 1では4 MLでも観測されている。これは、膜が不均一であり、多層膜になっても1層膜の領域が残り続けるためと思われる。膜の不均一さを確かめるために、HOPG上1.0 ML、4.0 MLのDBP薄膜の2PPEを、場所を変えて測定した結果をFig. 3に示す。1.0 ML膜では、LUMO( $v^+=0$ )と( $v^+=1$ )の強度比がほとんど変化しないのに対して、4.0 ML膜では、LUMO( $v^+=0, 1$ )とLUMO\*( $v^+=0, 1$ )のピーク強度比が、場所によって大きく変動する。この結果は、DBPの多層膜が不均一であることを示している。

LUMOとLUMO\*が異なる状態であることは、時間分解2PPEからも確認した。LUMOの電子の寿命は、現在のレーザーでは測れないほど短く、LUMO\*の寿命は測定可能であった。LUMO\*が、基板からの相互作用の弱い状態であることが確かめられた。以上のように膜厚依存、時間分解測定の両方から、DBP薄膜の構造変化に伴う電子状態の変化をとらえることができた。

また、Fig. 4に0.7 ML膜の温度依存2PPEスペクトルを示す。加熱後の523-489 Kの膜では、清浄面のHOPG基板と同じ鏡像準位( $IPSHOPG$ )と、グラファイトの $\pi^*$ バンドが見られ、一見、膜上に分子がないかのように見える。しかし、319 Kのスペクトルに示すように、膜の温度が下がると、分子膜の特有の構造が復活し、蒸着直後のスペクトルとほぼ同じになった。このことから、昇温したことで、分子が脱離したわけではないことがわかる。実際、同様の条件でUPSを測定すると、高温においてもスペクトルは変化しなかった。これらの結果は、2PPEとUPSの励起過程の違いを考察する手掛かりになる。

#### 【参考文献】

- [1] T. Kirchhübel *et al*, *Langmuir*, 32, 1981 (2016)
- [2] Prof. T. Fritz, private communication

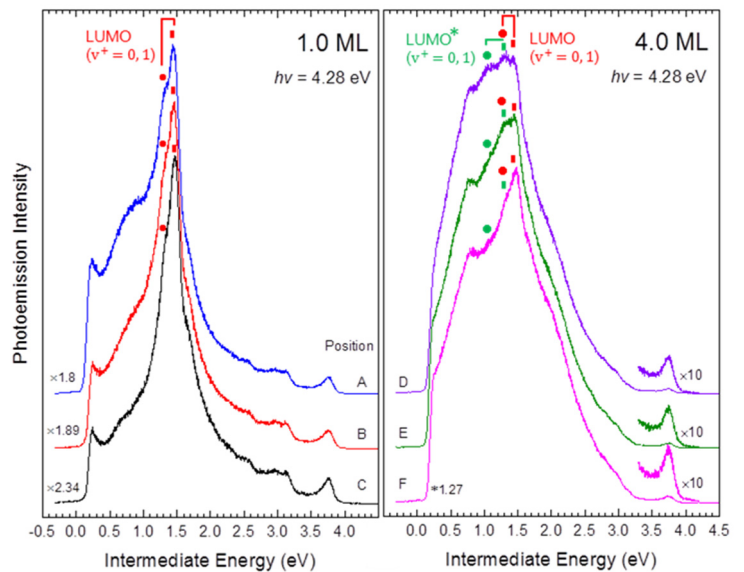


Fig.3 1層膜、4層膜 DBP/HOPG の場所依存 2PPE スペクトル

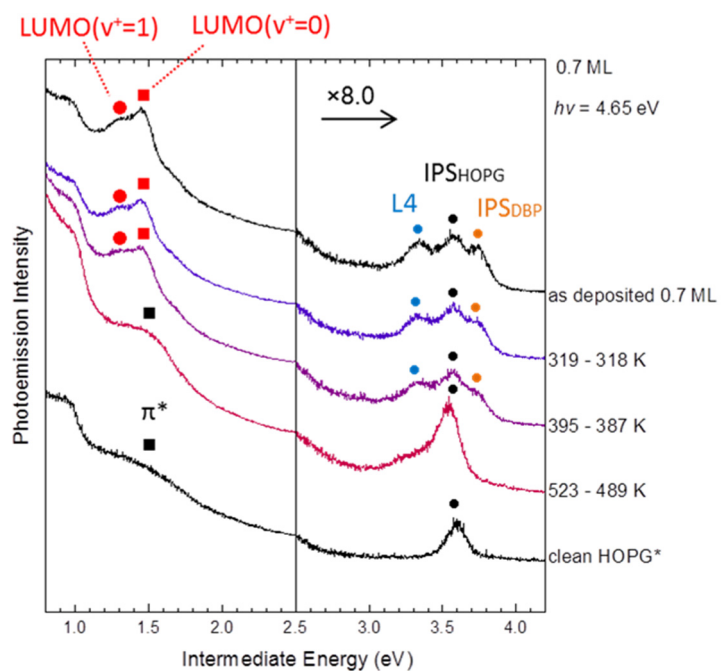


Fig.4 0.7層膜 DBP/HOPG における温度依存 2PPE スペクトル

1P066

## SPring-8 BL17SU における軟 X 線分光用電気化学セルの開発の現状

○徳島 高<sup>1</sup>, 八木 一三<sup>2</sup>

(理化学研究所 放射光科学総合研究センター<sup>1</sup>, 北海道大学 大学院 環境科学院)

### Current status of development of an electrochemical cell for soft x-ray spectroscopy at SPring-8 BL17SU

○Takashi Tokushima<sup>1</sup>, Ichizo Yagi<sup>2</sup>

(RIKEN SPring-8 center, RIKEN<sup>1</sup>, Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>)

軟 X 線領域の光は、内殻電子の励起に伴う吸収によって、大気中では急速に減衰するため、軟 X 線を利用する実験装置は、通常、光学系、検出器、試料に至るまで真空中に配置される構造になっている。しかし、高強度で均質な薄膜材料を大気と真空を仕切る窓材として使用する液体セルの開発などの技術的な進歩に伴い、近年、大気圧下の試料の測定が盛んになってきた。

Figure 1 に示したのは、窒化シリコン(SiN)薄膜の軟 X

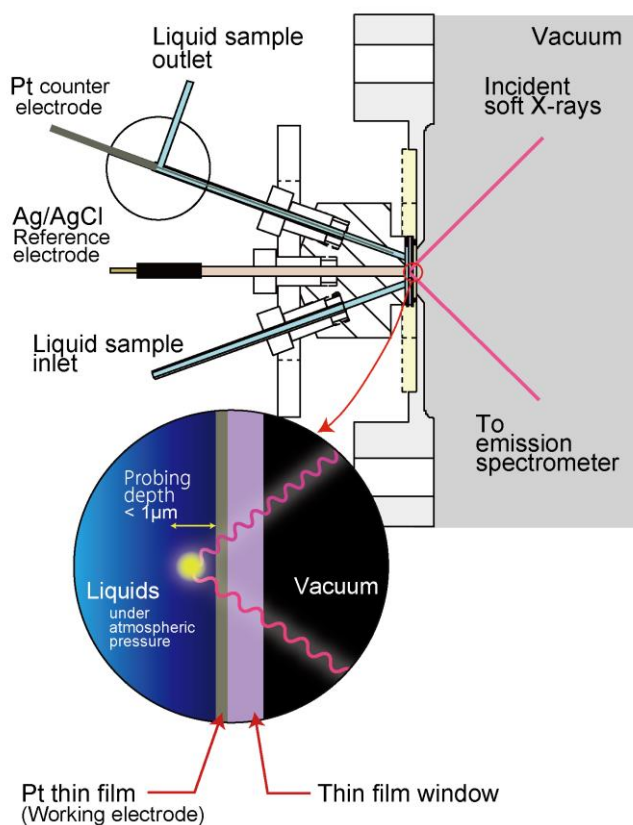


Figure 2 軟 X 線分光用電気化学セルの概略図

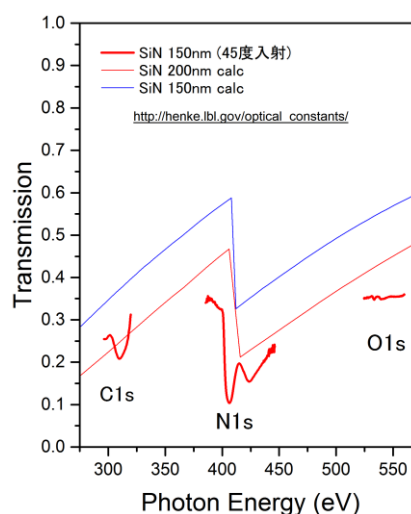


Figure 1 薄膜窓材の透過率。150nm の窒化シリコンの薄膜窓材の透過率の測定結果。測定は、45度入射の場合での測定である。

線領域での透過率を示したものである。この測定に用いた窓材は厚さ 150nm の薄膜で 0.3mm×3mm の開口だが、真空との仕切りに用いても大気圧に耐えることができ、さらに窓材の大気圧側液体を送液しても問題はない。このように、薄膜を 100nm 程度まで薄くすると、軟 X 線領域の光の透過率は数十%になり、この薄膜を窓材として使用した分光測定が可能になる。SPring-8 BL17SU ビームラインでは、薄膜窓

材を用いた液体フローセルが開発され、同時に開発された高効率発光分光器と共に液体の軟 X 線発光、吸収測定のための専用実験装置として運用されていて、液体や溶液の電子状態観測をもとにした研究が行われている[1-6]。

液体や溶液の研究の発展として、我々は、電極界面で起きる現象を軟 X 線によって観測する研究を進めている。特に、軟 X 線発光や吸収分光が持つ元素や化学状態の選択性的特徴を利用して化学反応における反応生成物や反応中間体の電子状態観測が

できるのではないかと考え、近年、薄膜窓材の電位を制御して電極反応を観測する研究計画を進めている。Figure 2 に示したのは、現在開発中の軟 X 線分光用電気化学セルである。液体フローセルとほぼ同じ構造の中に、Ag/AgCl 参照極と Pt 対極を内蔵していて、薄膜窓材上の金属膜が作用極となる 3 電極式の電気化学セルの概略図である。この電気化学セルを用いて Cyclic Voltammetry(CV)測定を行うと Figure 3 に示したような標準的な電気化学セルの測定結果に近い結果得られ、この電気化学セルの動作を確認できる。

現在、この軟 X 線分光用電気化学セルを用いて薄膜窓材の電位を制御した状態での軟 X 線吸収、発光測定による電極反応の観測を進めている。本発表では、軟 X 線分光用電気化学セルの開発の現状について報告する。

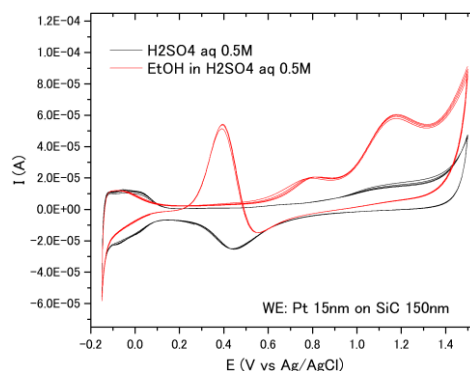


Figure 3 軟X線分光用電気化学セルで測定した硫酸水溶液とエタノール水溶液の CV 測定の結果

## References

- [1] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi *et al.*, *Chemical Physics Letters* **460**, 387 (2008).
- [2] 徳島高, 原田慈久, 辛埴, *日本物理学会誌* **63**, 852 (2008).
- [3] Y. Horikawa, T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, A. Chainani *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 8676 (2009).
- [4] 徳島高, 堀川裕加, *應用物理* **80**, 898 (2011).
- [5] Y. Horikawa, A. Yoshida, O. Takahashi, H. Arai, T. Tokushima *et al.*, *Journal of Molecular Liquids* **189**, 9 (2014).
- [6] 徳島高, *Molecular Science* **9**, A0077 (2015).

# 1P067

変位電流法による高分子有機半導体の電荷注入障壁の評価  
 (兵庫県立大学 物質理) ○中谷比沙希, 安川直人, 佐藤井一, 田島裕之

Estimated charge-injection barrier of polymer organic semiconductors using the displacement current method

(University of Hyogo) ○Hisaki Nakatani, Naoto Yasukawa, Seichi Sato, Hiroyuki Tajima

【序】 有機半導体デバイスにおいて、電極から有機半導体への電荷注入障壁は重要なパラメータである。これまで電極/有機半導体界面は主に光電子分光法などを用いて研究されてきた<sup>(1)</sup>。我々は最近、これらに代わる方法として変位電流法(MIS-CELIV法または displacement current method)を用いて電荷注入障壁を求める手法を報告した<sup>(2)</sup>。変位電流法とは、電極/有機半導体/絶縁層/電極のサンドイッチ型試料に電圧を印加し、有機半導体層に注入された電荷を電流の変化で観測する手法である。この手法の特徴として基板材質に依存せず実際のデバイスに極めて近い形で測定できること、原理的には電子注入/正孔注入の両方に対応できること、電極/有機半導体界面がショットキーまたはオーミック接合なのかを判別できることが挙げられる。本研究では、この手法によって金属/Poly(3-hexylthiophene)(P3HT)界面の電荷注入障壁を評価した。

【原理 実験】 アセトンで基盤洗浄し、オゾン処理した酸化膜付きシリコン基板に、100-200nm P3HT 薄膜を大気中でスピコートにより製膜し、50nm 金属電極を真空蒸着法で形成した(図 1(a))。試料は酸化シリコンと有機半導体を直列につないだコンデンサーとみなせる(図 1(b))。電圧を印加することで金属電極/有機半導体界面に電子またはホールが蓄積し(図 1(c))、注入障壁以上の電圧を印加すれば P3HT 薄膜に電荷が注入される(図 1(d))。蓄積電荷は変位電流の積分により得られる。この蓄積電荷から SiO<sub>2</sub> 層における電圧降下  $V_{SiO_2}$ 、P3HT 層に印加された電圧  $V_i$ 、注入電荷  $Q$  を求めることができる。 $V_i$  に対し、 $\Delta Q$  をプロットすることにより電荷注入障壁が最終的に得られる。変位電流測定は、印加速度は 1 V/ms、測定周波数 1 Hz、16 回積算で行った。

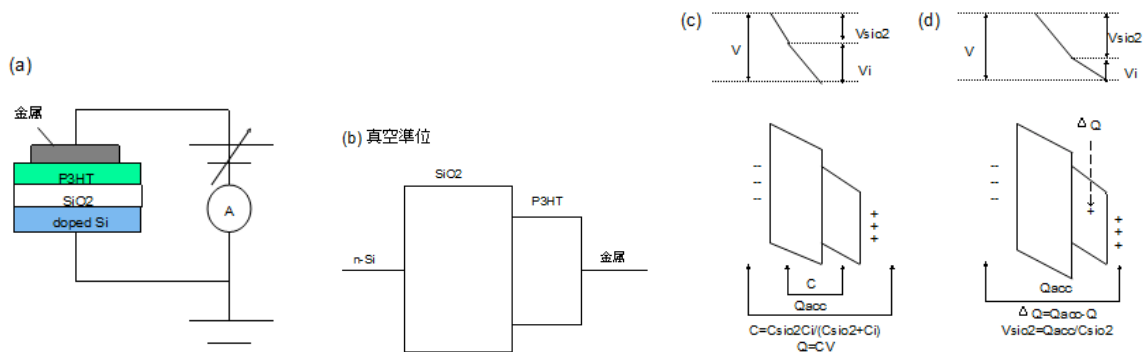


図 1. 変位電流法についての概略図 (a) 試料の構造と回路図 (b),(c),(d) 電圧印加によるキャリア注入に関する概略図

【結果と考察】 図 2(a)に印加電圧、図 2(b)に銀、(c)に銅電極を用いた測定結果を示す。印加電圧モードは ZP、PZ、ZN、NZ という 4 種類であり、ZP と PZ がホール注入/抽出で ZN と NZ が電子注入/抽出に対応している。いずれの電極でも ZP と PZ の電流がステップ型から大きく外れて電流が増加しているが、これは P3HT にホールが注入されたことを示している。また、銀電極の場合、ZN、NZ の電圧印加パターンでもステップ状波形からずれる挙動が観測されるが、

これは P3HT の HOMO が銀のフェルミレベルよりも高いために、ホール注入がゼロ電圧で起こっているためである。

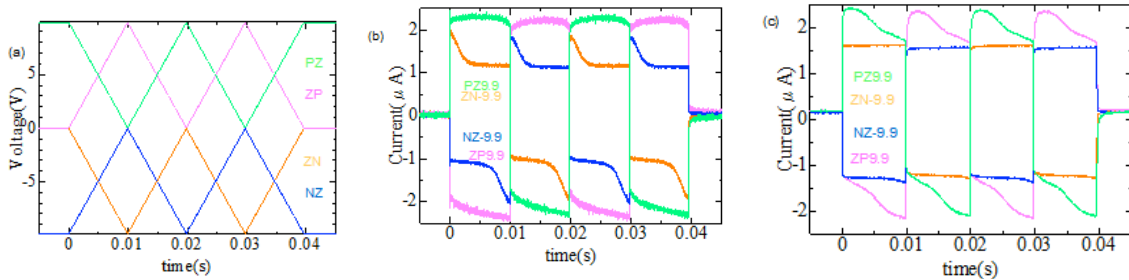


図 2. (a) 印加電圧 (b)銀電極を用いた印加電圧による電流応答(c)銅電極を用いた印加電圧による電流応答 (b),(c)共に  $\pm 9.9\text{V}$  印加

電荷注入障壁を詳細に見積もるため、実際に P3HT 薄膜に印加された電圧  $V$  と注入された電荷量  $\Delta Q/S(X)$  をプロットした。(a)は PZ の立ち上がりが 0 付近のため、P3HT/Ag 界面はオーミック接合になっていると考えられる。ただし、ZP と PZ が対称になっていないため、トラップ等により mobility edge の影響を受けていることがわかる。(b)は PZ が 0.25V 付近で立ち上がっており、銅電極ではこの電圧から電荷が入り始めていると推測される。今回の実験では、ZN と NZ 電圧スイープでは明確な変化が現れず、電子注入障壁を見積もることができなかった。これは用いた電極のフェルミエネルギーと、P3HT の LUMO が非常に離れているためと考えられる。

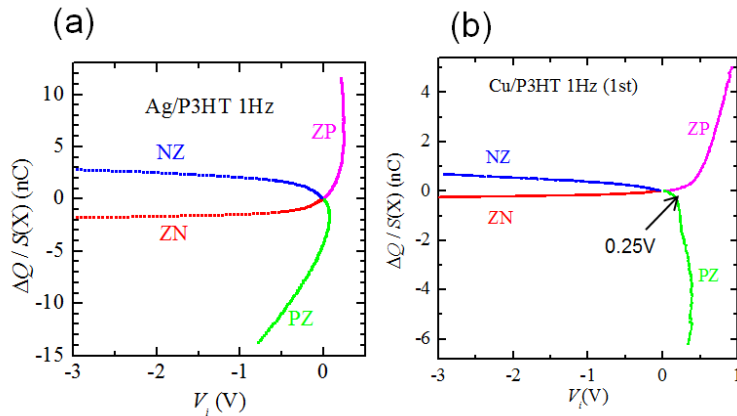


図 3.有機層にかかる実効電圧  $V_i$  と注入された電気量  $\Delta Q/S(X)$  をプロットしたグラフ (a) 銀電極 (b) 銅電極  $S(x)=1$ (電荷抽出), $-1$ (電荷注入)

【文献】(1) H. Ishii et al. *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999). (2) H. Tajima et al. *Org. Electron.* **34**, 193 (2016).

1P068

## グラフェン被覆金属単結晶表面への電気化学的分子修飾

(北海道大学) ○八木 一三、丹野 駿、佐藤 祐輔、加藤 優

### Electrochemical modification of molecules at graphene/metal single crystalline surfaces

(Hokkaido Univ.) Ichizo Yagi, Shun Tanno, Yusuke Sato and Masaru Kato

#### 【緒言】

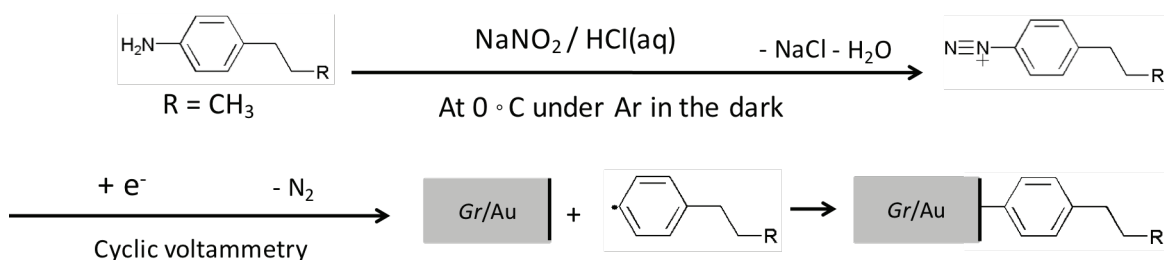
グラフェンは優れた機械的強度や電気伝導性をもつことから、電子デバイスへの応用が期待されている。グラフェンの電氣的性質や他の材料との接合・相互作用を制御するために  $\text{SiO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を基板とした単層グラフェンへの化学的分子修飾が報告されている[1]。この報告では、分子修飾効率がグラフェンの直下にある基板の種類に強く影響される可能性が示唆されている。また、グラフェンを電極表面に成膜してからトンネル接合を構築することで、従来の自己組織化膜(SAM)よりも単分子デバイスの堅牢性が向上することも予想されている。本研究では、Au 基板上にグラフェンを成膜し、そのグラフェン表面上に種々のエンドグループを有するアリアル基を電気化学的手法[2, 3]により修飾することで、堅牢な単分子接合形成の基盤技術あるいはグラフェンの機能化技術などを指向した分子被覆率制御を目的とし、種々の分光法により分子修飾前後の表面を評価した。

#### 【実験方法】

多結晶 Au ディスク(Au(poly.))および Au(111)単結晶表面を基板とし、化学気相成長(CVD)法により単層もしくは数層のグラフェンを成膜した[4]。成膜後のグラフェンの評価にはラマン散乱分光を用いた。

グラフェン表面への分子修飾は次の手順で行った。2 mM 4-Propylaniline を含む 0.5 M 塩酸溶液 20 mL を冷却し、暗所かつ不活性雰囲気下で 0.1 M  $\text{NaNO}_2$  溶液 400  $\mu\text{L}$  を加え、ジアゾニウムカチオンを生成させた。対極に白金黒付き白金、参照極に銀/塩化銀電極を用いて、電位走査速度:20  $\text{mV s}^{-1}$ 、電位走査範囲:0.5 V $\sim$ -0.2 V でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い、グラフェン上へアリアル基を修飾させた(Scheme 1)。CV 測定後はアセトニトリルと Milli-Q 水でリンスおよび Milli-Q 水で 1 分間超音波洗浄を行った。修飾濃度依存性を評価する際は、試薬量を調整している。また、分子末端の官能基をカルボン酸やアミンとしたものについても同様に電気化学修飾を試みた。分子修飾後の試料の評価には、ラマン分光測定と振動和周波発生(VSFG)分光測定を実施した。

Scheme 1: Electrochemical reduction of in-situ generated aryldiazonium cations on gold.



## 【結果および考察】

Figure 1 に Au(poly.)電極で得られた CV を示す。CV 測定 の 1 サイクル目ではジアゾニウムカチオンの還元に伴う電流が観測され、2 サイクル目では還元電流が抑制された。これは、1 サイクル目で形成されたアリアルラジカルがグラフェン表面にアタックし、分子修飾が行われた結果、電極からアリアルジアゾニウムへの電子移動が抑制されたためである。アリアル基の他端には、アルキル鎖が存在し、その立体障害のため、修飾分子への更なる分子吸着は抑制されているものと考えている。分子修飾前後のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。分子修飾前のラマンスペクトル (Fig. 2 上) では、 $1600\text{ cm}^{-1}$  付近に観測される G バンドと  $1330\text{ cm}^{-1}$  付近の D バンドの比 ( $I_D/I_G$ ) が 0.48 程度であり、 $2700\text{ cm}^{-1}$  付近に観測される 2D バンドの形状が非対称かつ半値幅が広いことなどから、単層グラフェンではなく、数層かつ比較的欠陥が多いことが読み取れる。アリアル基修飾後のグラフェンのラマンスペクトル (Fig. 2 下) は修飾前のものと比べ、D バンドのピーク強度が増大し、 $I_D/I_G$  比も 2.66 となった。これらの結果から、グラフェンへの分子修飾に成功したと考えられ、修飾時の条件を変えて、分子被覆率制御を試みている。また、修飾した分子の配向について振動和周波発生 (VSFG) 分光法を用いて検討する。

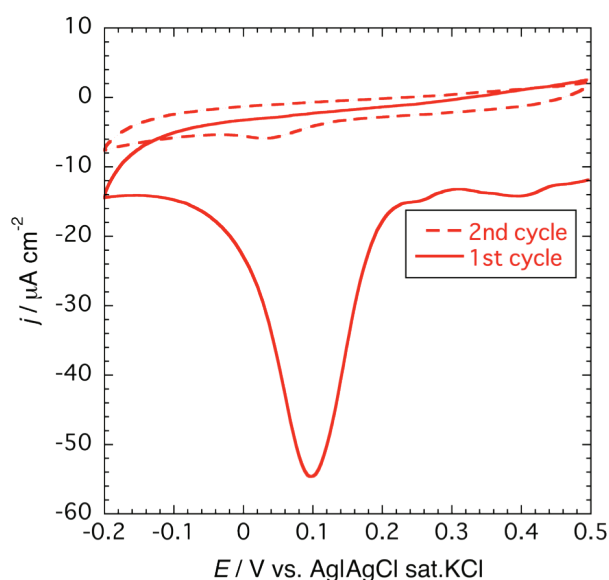


Fig. 1 アリアル分子修飾時の CV。(実線) 1 サイクル目と (破線) 2 サイクル目を示す。電位掃引速度  $20\text{ mV s}^{-1}$

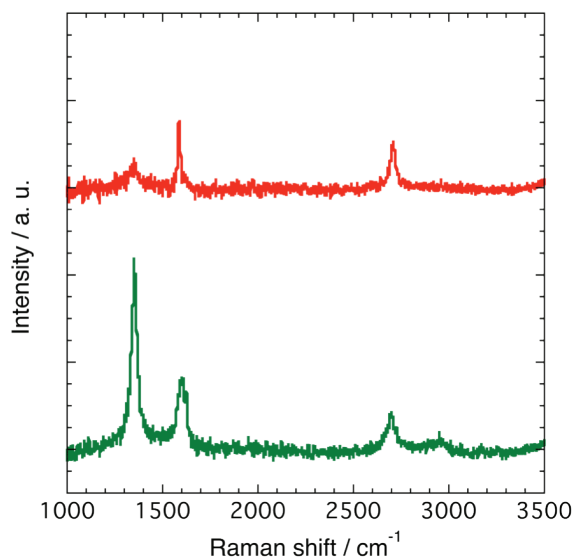


Fig. 2 アリアル分子修飾前 (上) 後 (下) のラマンスペクトル。532 nm, 10 s 露光 × 10 回積算。

## 【謝辞】

本研究の実施にあたって、グラフェンの成膜とラマン分光法による評価については北海道大学大学院理学研究院化学部門の村越教授、保田准教授にご助力いただいた。

## 【参考文献】

- [1] Q. H. Wang, et al., *Nature Chem.* **4**, 724, (2012).
- [2] S. Boland, et al., *Langmuir* **24**, 6351, (2008).
- [3] T. Breton, et al., *Langmuir* **24**, 8711, (2008).
- [4] S. Yasuda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3403, (2015).



## レーザー走査光電流-発光顕微計測による色素増感太陽電池の光電変換過程の不均一性の解明

(立教大院理) ○森京介・三井正明

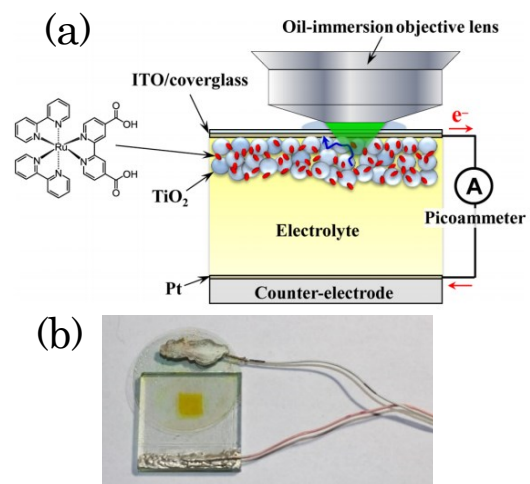
### Elucidation of heterogeneous photon-to-current conversion dynamics in dye-sensitized solar cells using scanning photocurrent and photoluminescent microscopy

(Rikkyo Univ.) ○Kyosuke Mori, Masaaki Mitsui

**【序】**酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 表面に吸着した色素分子の光誘起電子移動は、色素増感太陽電池 (DSC) の光電変換のキープロセスであり、フェムト秒からピコ秒オーダーで起こる超高速過程であることが知られている[1]。一般に、色素分子の輻射過程はこの過程よりも遥かに遅いため、色素の発光量子収率 ( $\Phi_{\text{PL}}$ ) は限りなくゼロと予想されるが、実際には色素- $\text{TiO}_2$  のみから成る系や DSC の実デバイス系に至るまで明瞭な発光が観測されている[2,3]。この事実は、色素の電子注入過程に大きな不均一性があることを示唆しているが、デバイス環境で発光する吸着色素がどの程度の割合で存在しているかやそれらがどのような時定数で光電変換を行っているかはまったく分かっていない。本研究では、高空間分解能なレーザー走査光電流-発光顕微計測装置 (SPCM) を DSC デバイスに適用し[4]、光電流と発光の励起速度依存性を、色素の基底状態 ( $S_0$ )、励起状態 ( $S^*$ )、カチオン状態 ( $S^+$ ) を考慮した三準位モデルに基づき解析を行った。これにより、光電流と発光生成のそれぞれあるいは両方に関与する色素数や電子注入速度定数および色素再生速度などの空間分解評価を行い、それらのパラメータ間の微視的相関を初めて明らかにすることに成功した。

**【実験】顕微計測用 DSC の作製：**ITO 薄膜付きカバーガラス上に  $\text{TiO}_2$  コロイド溶液をスピコートして焼結し、得られた基板を  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})^{2+}$  (Fig.1) 色素の EtOH 溶液に、室温条件下で一日浸漬させた。その基板と白金付き対向電極でヨウ素電解質液を封止することで顕微計測用 DSC 試料を作製した。

**SPCM 計測：**励起光に 478 nm ピコ秒パルスレーザーを用い、対物レンズによって回折限界 (スポット面積:  $1.36 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ ) まで集光させ、試料基板上の任意の領域に照射し、同一箇所に対してレーザーパワーを段階的に変化させながら、光電流と発光強度の時間変化、発光スペクトル、発光寿命を並列測定した。同様の測定をセル中の異なる箇所に対して繰り返し行い、DSC 特性パラメータの統計分布やそれらの間の相関プロットを得た。



**Fig. 1** (a) Schematic of the SPCM setup.  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})^{2+}$  dye-sensitized solar cell device with a  $\text{TiO}_2/\text{ITO}$ -coated cover glass photoelectrode, dedicated to submicrometric a SPCM measurements, and (b) image of a DSC cell for SPCM.

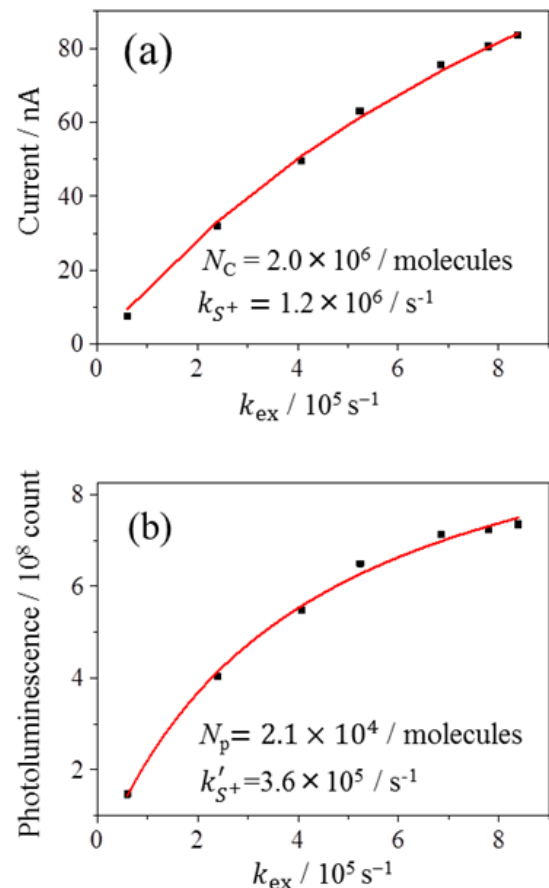
**【結果と考察】** Fig.2 に示すように DSC のある局所領域に対して顕微計測を行った結果、励起速度を増加させるにつれて光電流と発光強度がともに飽和していく挙動が観測された。それらの飽和挙動を、Fig.3 に示す三準位モデルに基づいて解析を行った。DSC 中の励起色素  $S^*$  は、から、酸化チタンへの電子注入 ( $k_{inj}$ )、もしくは輻射過程 ( $k_r$ )、無輻射過程 ( $k_{nr}$ ) を経て基底状態  $S_0$  に戻る。電子注入により生成した色素カチオン  $S^+$  は、ヨウ素イオンにより還元 ( $k_{reg}[I^-]$ ) されるか、または注入電子との電荷再結合 ( $k_{cr}[e^-]$ ) により、 $S_0$  状態に戻る。この三準位の速度論モデルから得られる理論式を用いて実測データをフィットし、光電流および発光生成に寄与する色素数 (光電流:  $N_C$ 、発光:  $N_P$ ) と色素カチオンの減衰速度定数 (光電流:  $k_{s^+}$ 、発光:  $k'_{s^+}$ ) をそれぞれ決定した (Fig.2)。その結果、光照射領域中に存在する吸着色素のうち、発光している色素の割合はどの測定箇所においても 1%程度にとどまり、ほとんどの吸着色素が光電流生成だけに寄与していることが分かった。また、 $Ru(bpy)_2(dcbpy)^{2+}$  は輻射速度定数が  $10^6 s^{-1}$  程度と小さいため、発光している色素であっても高い電子注入効率 ( $\Phi_{inj} > 0.7$ ) を持つことが分かった。これは Ru 錯体が高い変換効率を与える一因になっていると考えられる。さらに興味深い結果として、 $N_C$  と  $k_{s^+}$  には負の相関 ( $r = -0.67$ )、 $N_P$  と  $k'_{s^+}$  には正の相関 ( $r = +0.85$ ) が観測された。 $N_C$  がより大きい箇所では、 $S^+$  がより高密度で生成するため、 $\Gamma$  の局所濃度低下が起こりやすくなる。そのため、 $k_{s^+}$  ( $k_{reg}[I^-]$  の項) が小さくなり、 $N_C$ - $k_{s^+}$  間の負の相関が説明される[4]。このとき、 $N_P$  がより小さい箇所 (すなわち、 $N_C$  がより大きい箇所) において、 $k'_{s^+}$  が小さくなることも説明できる。すなわち、 $N_P$  がより大きい ( $N_C$  がより小さい) 箇所ほど  $\Gamma$  の局所濃度低下が抑えられ、その結果、 $k'_{s^+}$  の増大し、 $N_P$ - $k'_{s^+}$  間に強い正の相関が観測されたものと解釈される。以上のことは、光電流と発光の並列顕微計測を行うことにより、初めて得られた知見である。

[1] Benko, G.; Kallioinen, J.; Korppi-Tommola, J. E. I.; Yartsev, A. P.; Sundstrom, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *124*, 489.

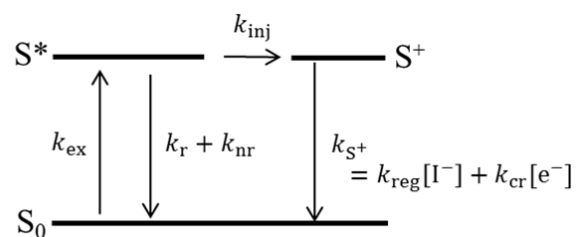
[2] Bai, Y.; Zhang, Y.; Zhang, M.; Wang, P. *Langmuir* **2011**, *27*, 4749.

[3] McNeil, I.; Ashford, D.; Luo, H.; Fecko, C. *J. Phys. Chem C* **2011**, *116*, 15888.

[4] Mitsui, M.; Kawano, Y.; Mori, K.; Wakabayashi, N. *Langmuir* **2015**, *31*, 7158.



**Fig. 2** The excitation rate dependence of (a) photocurrent and (b) photoluminescence intensity.



**Fig. 3** Schematic of a three-state model.

# 1P070

エポキシ樹脂とガラス界面の接着機構に関する理論的研究

(九大先導研) ○樋口千紗・村田裕幸・瀬本貴之・田中宏昌・吉澤一成

Molecular Mechanism of Interfacial Adhesion between Epoxy Resin and Glass Surface  
(IMCE, Kyushu Univ.) ○HIGUCHI, Chisa; MURATA, Hiroyuki; SEMOTO, Takayuki;  
TANAKA, Hiromasa; YOSHIZAWA, Kazunari

【緒言】エポキシ樹脂とガラス繊維 (シリカ、 $\text{SiO}_2$ ) の複合材料であるガラス繊維強化プラスチック (FRP) は、接着剤や塗料として航空や船舶、自動車産業、建築等で幅広く用いられている。この複合材料の機械的特性は、エポキシ樹脂とシリカ表面の接着強度により左右され、一般に接着力が強いほど FRP の強度は高くなると考えられる。我々は、分子論的な観点から接着現象の本質を明らかにするため、量子化学計算を行っている。現実の接着が空気中で行われていることから、被着剤であるシリカ表面をモデル化するにあたって、表面に吸着する水分の存在を無視することはできない。吸着水のうち酸化物表面に接した水分子は解離吸着し、水素結合のネットワークによる水分子層を形成していると考えられる。<sup>1)</sup> アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 表面とエポキシ樹脂の接着に関する過去の研究において、我々はアルミナ表面に吸着水が存在する“現実的な”接着界面モデルを作成し、密度汎関数 (DFT) 計算を行った。その結果、接着現象の本質が酸化物表面のヒドロキシル基とエポキシ樹脂のヒドロキシル基およびエーテル基との間に働く水素結合にあることを見出した。本研究では、シリカ表面とエポキシ樹脂の接着現象を分子論的に理解するため、吸着水を考慮したシリカ表面とエポキシ樹脂からなる接着界面のスラブモデルを作成し、周期境界 DFT 計算で接着構造を求め、理論的な接着力を算出した。

【計算方法】シリカ表面のモデルとして、 $\alpha$ -クリストバライトの (0 0 1) 面を切り出した (図 1(a))。表面への水の解離吸着を想定し、ケイ素と酸素のダングリングボンドを OH 基と H 原子で終端させた。エポキシ樹脂のモデルとして、ポリマー構造の一部を切り出した図 1(b) に示す構造を採用した。界面に水分子層がない場合、1 層分の水分子 (5 分子)、および 2 層分の水分子 (10 分子) がある場合の 3 つのモデルを用意した。シリカ表面に水分子、エポキシ樹脂を乗せ、分子動力学シミュレーションおよび DFT 計算を用いて接着構造を最適化した。計算プログラムには、前者に Forcite、後者に DMol<sup>3</sup> をそれぞれ使用した。最適化構造について、エポキシ樹脂をシリカ表面に対して垂直に  $-0.4 \text{ \AA}$  から  $2.0 \text{ \AA}$  の範囲を  $0.2 \text{ \AA}$  間隔で変位させ、エネルギーをプロットした。この際、エポキシ樹脂のヒドロキシル基、シリカ表面の上から 4 層、および水分子を緩和した。プロットはモースポテンシャルでよく近似でき、得られた近似曲線を微分して接着力を算出した。

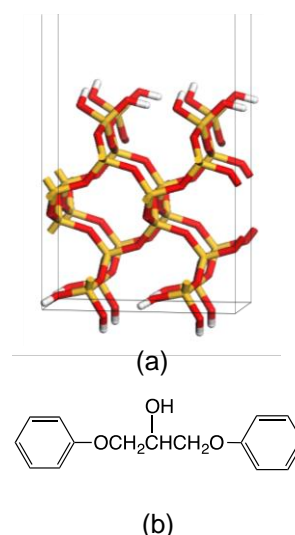


図 1. (a) シリカ表面と  
(b) エポキシ樹脂のモデル.

【結果および考察】図 2(a)-(c) に界面の水分子層がない場合と水分子層が 1 層、2 層存在する場合の最適化構造をそれぞれ示す。点線は水素結合を表している。界面に水分子層がない場合、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とシリカ表面のヒドロキシル基との間に水素結合をもつ最適化構造が得られた。一方、界面に水分子層が存在する場合、エポキシ樹脂とシリカ表面の間に直接的な水素結合は形成されなかった。これらの構造から、エポキシ樹脂とシリカ表面の接着に水素結合が大きく寄与していることがわかる。また、図 3 にエポキシ樹脂の変位に伴うエネルギー変化を、図 4 に変位に伴う接着力の変化を示す。図 4 に示すように、水分子層が介在することで最大接着力 ( $F_{\max}$ ) は大きく減少し、水分子層が厚くなるとさらに減少した。これは、接着剤の表面に付着した水分が接着強さを低下させるという一般的な経験則に合致する。計算結果を実験値と比較するために、 $F_{\max}$  を界面の表面積 ( $99.1 \text{ \AA}^2$ ) で割り最大応力を求めたところ、水分子なしの場合 1.87 GPa、水分子 1 層が界面に存在する場合は 1.12 GPa、2 層の場合は 0.99 GPa となった。対応する実験値は  $17.4 \text{ MPa}^3$  であり、計算値はそれより 1~2 桁大きい。これは、本研究で採用したモデルが現実の接着における濡れの不完全性や凝集破壊、接着剤や被着剤自身の内部応力等を考慮していないためであり、得られた接着力は実験値と大きく矛盾しないと考えている。

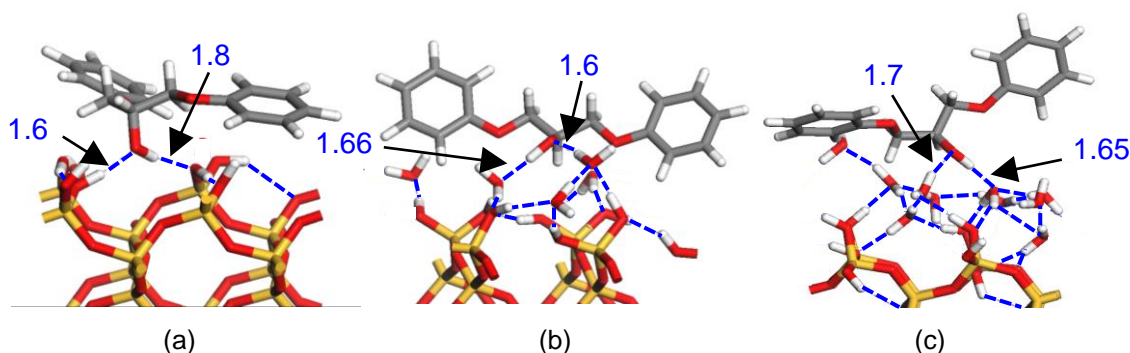


図 2. 接着界面に水分子がそれぞれ (a) 0 分子、(b) 5 分子、および (c) 10 分子存在する場合の最適化構造。点線は水素結合を示す (Å)。

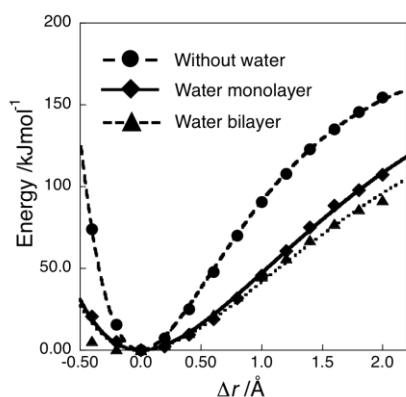


図 3. エネルギー対変位プロット。

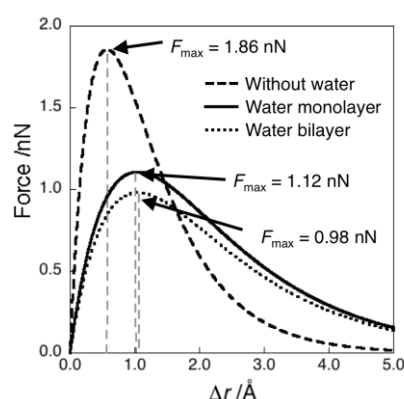


図 4. 接着力対変位プロット。

- 1) T. Krüger, M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider, O. D. Hennemann, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5060 (2005).
- 2) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11701 (2011).
- 3) A. Sekulic, A. Curnier, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 611 (2007).

1P071

電解質水溶液/グラファイト電極界面に形成される  
電位および電解質に依存した電気二重層構造の MD 計算による解析

(阪大院基礎工\*, 理研\*\*, 阪大院工\*\*\*)

○今井 雅也\*, 横田 泰之\*\*, 田邊一郎\*, 稲垣 耕司\*\*\*, 森川 良忠\*\*\*, 福井 賢一\*

Potential-dependent Structure of Electric Double Layer Formed at  
Electrolyte Solution / Graphite Electrode Interfaces Analyzed by  
Molecular Dynamics Simulation

(Grad. Sch. Engineer. Sci. Osaka Univ.\*, RIKEN\*\*, Grad. Sch. Engineer. Osaka Univ.\*\*\*)

○M. Imai\*, Y. Yokota\*\*, I. Tanabe\*, K. Inagaki\*\*\*, Y. Morikawa\*\*\*, K. Fukui\*

**【研究背景】** 電解質溶液/電極界面で数 nm にわたって形成される電気二重層は、電気化学反応の反応場として重要な領域である。したがって、この狭い領域に存在する水分子および電解質イオンの配向や運動状態が電子移動反応に直接影響を与えることが考えられ、局所的な理解が求められている。過去の研究では、水溶液/電極界面において水分子のサイズに対応する数層の水和構造が観察されたり<sup>[1]</sup>、電極電位や電解質イオンの種類に依存して水和層の硬さが異なることが見出されている<sup>[2]</sup>。しかし、電極電位や電解質イオンの種類が水和層に与える影響について、十分な理解は得られていない。そこで本研究では、分子動力学 (MD) 法を用いて種々の電解質を含む水溶液/グラファイト電極界面を再現し、界面局所構造および水のネットワーク構造の評価を行った。

**【研究方法】** グラファイト電極<sup>[3]</sup>間に SPC/E<sup>[4]</sup>モデルの水 7200 分子と NaX (X = F, Cl, Br, I)<sup>[5]</sup> 65 対から構成される約 0.5 M 水溶液をそれぞれ配置したユニットセル ( $49.28 \times 51.21 \times 200 \text{ \AA}^3$ ) を設計した (Fig.1(上))。電位印加状態は、グラファイト最表面の全ての炭素原子に対して均一電荷 ( $\pm 1.83, \pm 3.66, \pm 5.49, \pm 7.32 / \mu\text{C cm}^{-2}$ ) を配置することで再現した。本研究ではアノード電位側に着目し、Poisson 方程式を用いて PZC (potential of zero charge) に対する電位を評価した。いずれの系も周期境界条件、NVT 条件下、298 K において、10 ns の緩和 MD、10 ns のサンプリング MD を行った。MD パッケージには GROMACS-5.0.7 を用いた。

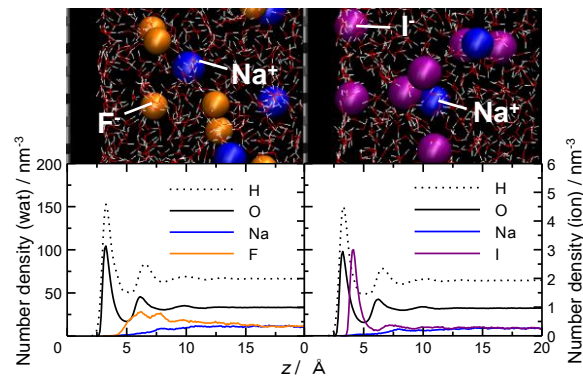


Fig.1 (左) NaF<sub>aq</sub>, (右) NaI<sub>aq</sub> / Graphite 電極 (+5.49  $\mu\text{C cm}^{-2}$ )  
界面のスナップショット(上)と数密度分布(下).

**【結果と考察】** 各電解質水溶液/グラファイト電極界面での数密度分布 (Fig.1(下)) から、電極界面で複数の水和層が形成されていることが分かる。以降、水の酸素原子数密度分布の第 1 極小位置まで ( $z \leq 5 \text{ \AA}$ ) を第 1 層と定義し、この領域に着目する。Fig.1 より、ハロゲンイオン種によって分布状態が全く異なることが確認された。第 1 層に含まれるハロゲンイオン数を求めると、電位の大小に関わらずイオン半径が大きいほど (疎水性が大きいほど) 第 1 層への侵入性が高かった (Fig.2)。この序

列は Hofmeister 系列<sup>[6,7]</sup> に一致する。

次に、電極電位とハロゲンイオンが第 1 層の水分子の運動状態に与える影響を評価するために、それぞれの系で第 1 層内に 20 ps 以上滞在する水分子の平均二乗変位 (MSD) をプロットし、Einstein の式から拡散係数を算出した (Fig.3)。その結果、グラファイト電極を正に帯電させるにつれ第 1 層の水分子の拡散係数が下がる、つまり運動性が低下することが分かった。これは電解質を含まない系 (pure : Fig.3 黒線) でも確認されることから、正の電極電位に応答した水分子が強固な水素結合ネットワークを形成していると考えられる。

第 1 層の水分子の OH、Dipole の配向を解析した結果、電位を正に印加するにしたがって OH 基をバルク側に向ける配向の水分子の存在確率が高くなった (Fig.4)。アノード電極近傍でのこのような水分子の配向は実験的にも示唆されている<sup>[8]</sup>。この配向配列を起点とした第 1 層の水素結合ネットワークが水分子の運動性を低下させると考えられる。

また Fig.3 から、電解質として含まれるハロゲンイオン種によって、第 1 層の水分子がもつ運動性が異なることも示された。最も親水性が高い、すなわち強固な水和殻をもつ F を含む  $\text{NaF}_{\text{aq}}$  系 (Fig.3 橙線) に着目すると、全ての系の中で第 1 層の運動性が最も低い。また Figs.1,2 から明らかのように、正の電位印加時に F は第 1 層にほとんど侵入しない。これらより、第 2 層に含まれる F が第 1 層の水分子と強固な水和殻を形成することで運動性を低下させると考えられ、実験<sup>[2]</sup>とも対応している。発表では、I などの疎水的なアニオンが第 1 層の水分子に与える効果や水和状態について詳細に述べる。

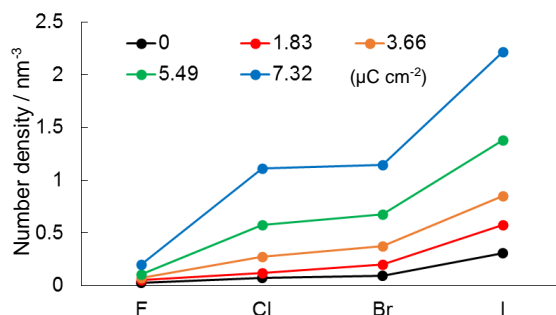


Fig.2 電極電位に対応した第 1 層での各イオンの数密度

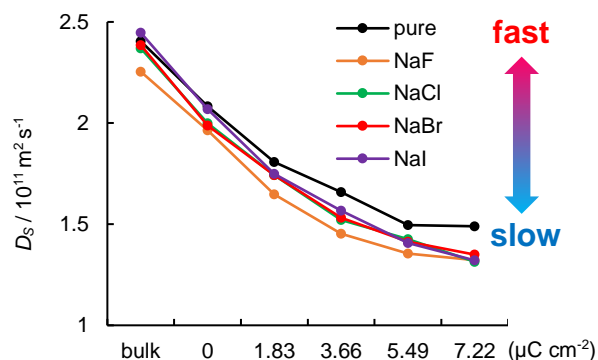


Fig.3 バルクおよび第 1 層の水分子の各電極電位での拡散係数。

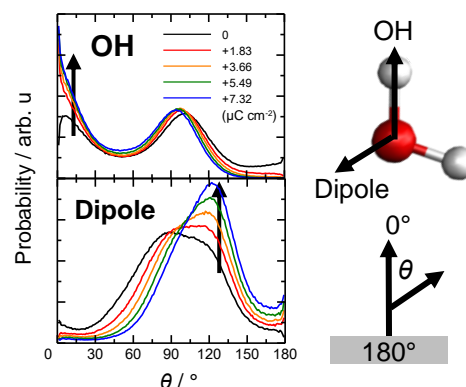


Fig.4 純水 / グラファイト電極界面に形成される第 1 層の水分子の角度分布 (OH(上), Dipole(下)).

## References

- [1] M. Toney et al., *Nature*, **368**, 444 (1994).
- [2] T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **50**, 15337 (2014).
- [3] A. Cheng, W. Steele, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3858 (1990).
- [4] H. Berendsen, J. Grigerat, T. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [5] S. Koneshan et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4193 (1998).
- [6] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **24**, 247 (1888).
- [7] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6155 (2014).
- [8] D. Doering, T. Madey, *Surf. Sci.*, **123**, 305 (1982).

## 1P072

[Rh<sub>x</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>z+</sup> クラスターの系統的構造探索：構造と反応性

(北大院・理) ○市野智也, 前田理, 武次徹也

Systematic search for structures of [Rh<sub>x</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>z+</sup> clusters: structure and reactivity

(Hokkaido. Univ.) ○Tomoya Ichino, Satoshi Maeda, Tetsuya Taketsugu

**【序】**自動車には、有害ガス (CO, CH, NO<sub>x</sub>) を酸化還元により無害なガス (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>) に変換する三元触媒が備え付けられており、白金・パラジウム・ロジウム (Rh) といった貴金属が利用されている。とりわけ、Rh 元素は白金・パラジウム元素に比べて高い NO 還元能を有することから、Rh 表面や Rh クラスターを対象にした NO 分子との反応性が実験・理論的に研究されている。Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスターと NO 分子の吸着・還元反応に対する温度依存性やサイズ依存性について調べた気相クラスター実験から、NO 分子は室温条件下で Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスターに吸着していくが、NO 還元は高温条件下に置かれた Rh<sub>x</sub><sup>+</sup> クラスター (x ≥ 6) 上でしか進行しないことが示された [1]。質量分析から得られたデータをもとに反応性が議論されているが、Rh クラスターの幾何構造や NO 分子吸着サイト、そして NO 還元反応機構に関する微視的描像は分かっていない。

人工力誘起反応法 (AFIR 法) は、原子間に人工力をかけて反応を誘起させ、新たな構造や反応経路を探索する計算手法であり、容易に推測できないような複雑な化学反応の解析に有用なツールとして確立されてきた [2]。そこで本研究では、AFIR 法による系統的構造探索および反応経路探索を行い、Rh クラスターと NO 分子の反応性を検討する。気相クラスター実験で反応性が調べられた [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-7) について計算を実行した [1]。さらに中性状態についても検討を行い、電荷の影響を議論する。

**【計算方法】** 反応系は [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-7) である [1]。クラスター構造は single-component AFIR (SC-AFIR) 法による系統的構造探索で決定した [2]。Rh<sub>6</sub> クラスターの構造探索から得られた様々な構造の周囲に NO 分子をランダムに配置した初期構造を自動生成し、AFIR 法による網羅的な構造探索を行った。このとき、衝突エネルギーパラメータ (γ) を 100 kJ/mol に設定した。構造最適化は PBE 汎関数で実行した。基底関数には、def2-ECP と def2-SV(P) 基底を Rh 原子に、def2-SV(P) 基底を N と O 原子に割り当てた。中性状態のクラスター構造もカチオン状態と同様な計算手法で検討した。全ての計算は Turbomole (version 7.0) と連動した GRRM プログラム (開発者版) で実行した。

**【結果・考察】** 本要旨では、[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-7) のクラスター構造について報告する。NO 分子の吸着数が異なる 7 種類の Rh<sub>6</sub> クラスターの系統的構造探索を行い、非常に多くの安定構造を得た ([Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>7</sub>]<sup>+</sup> では 762 個の安定構造を得た)。図 1 に、SC-AFIR 計算で得られた各クラスターの最安定構造をまとめた。[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1-3) では、Rh<sub>6</sub> クラスターは八面体構造を形成しており、孤

立系の最安定クラスター構造に類似している [3]。Rh–Rh 距離は 2.56–2.59 Å である。NO 分子は end-on 形で八面体の頂点に位置する Rh 原子に配位している (Rh–N 距離は 1.77–1.79 Å)。NO 分子吸着数が 7 まで増加していくと、Rh<sub>6</sub> クラスターの八面体構造は崩れていく。また NO 分子が 2 つの Rh 原子を架橋する配位様式をとることで、平面性が現れている。このときの Rh–(μ-N)–Rh 距離は 2.59–2.76 Å である。八面体型 Rh<sub>6</sub> クラスターに NO 分子が吸着した構造異性体が高エネルギー領域に存在することから、NO 分子吸着数が次第に増加していくと Rh<sub>6</sub> クラスターの幾何構造が大きく変化すると考えられる。[Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 2, 3, 6, 7) において、ONNO 分子が生成した構造異性体が得られているが、最安定構造より 200 kJ/mol 以上も不安定である。したがって、質量分析で検出された N と O 原子が同数含まれたクラスターカチオン [1] は、NO 分子が全て Rh 原子上に配位した構造 (図 1 参照) であると考えられ、それらから NO 還元反応が進むと推測される。⟨S<sup>2</sup>⟩ の期待値も図 1 に示した。NO 分子の吸着数が増加するにつれて電子状態が高スピンから低スピン状態に変化している。

発表当日には、NO 還元反応経路を示し、実験結果の理論的解釈を与える。さらに、カチオンおよび中性状態の電荷の影響についても報告する。

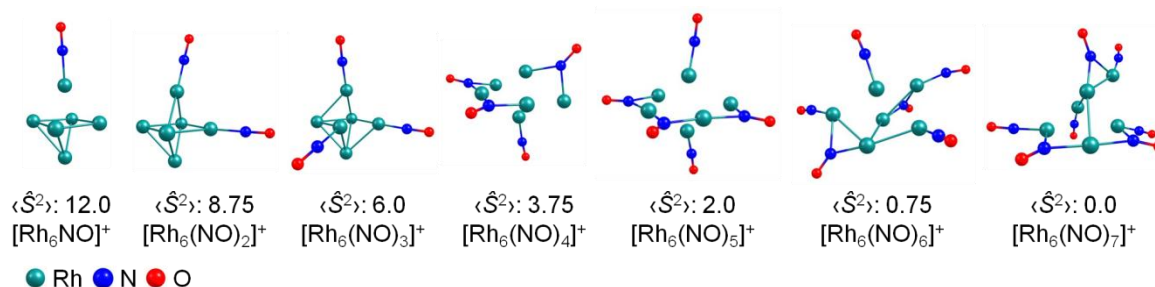


図 1. SC-AFIR 計算で得られた [Rh<sub>6</sub>(NO)<sub>y</sub>]<sup>+</sup> (y = 1–7) の最安定構造と ⟨S<sup>2</sup>⟩ の期待値.

## 参考文献

- [1] Tawarayama, Y.; Kudoh, S.; Miyajima, K.; Mafuné, F. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8461–8468.  
 [2] Maeda, S.; Harabuchi, Y.; Takagi, M.; Taketsugu, T.; Morokuma, K. *Chem. Rec.* **2016**, [DOI: 10.1002/tcr.201600043].  
 [3] Torres, M. B.; Aguilera-Granja, F.; Balbás, L. C.; Vega, A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 8350–8360.



1P073

## サブナノサイズ白金クラスターが示す触媒活性の 元素戦略的向上を目指した合金化の理論的提案

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

Theoretical proposal for Pt-common metal alloying toward improving the catalytic activity of subnanosized Pt-clusters: An element strategy

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

○Kasumi Miyazaki\*, Hirotohi Mori\*\*

【序論】 百原子以下から構成されるサブナノサイズ金属クラスターは、量子性に由来してバルク・ナノ粒子（数百～数千原子）とは大きく異なる性質を示し、その物性は原子数や合金組成に鋭敏に依存する。最近、山元・今岡らにより、少数原子 Pt クラスターはナノ粒子・バルク Pt よりも酸素還元反応（ORR）活性が高いことが明らかにされ<sup>1</sup>、Pt<sub>12</sub>は Pt<sub>13</sub>の2倍以上の触媒活性を持つことが報告された<sup>2,3</sup>。だが、当該クラスターはレアメタルである Pt のみから構成されるものであり、元素戦略的観点から見れば、合金化による更なる高機能化が要請される。合金系クラスターの幾何構造および電子構造は、原子数のみならず組成に対して非線形に変化し、その設計指針を直感的に得ることは非常に難しい。本研究では、サブナノサイズ白金クラスターの示す触媒活性を向上させるための設計指針を理論的に導くことを目的とした。合金化に伴う物性変化を、幾何構造・電子構造の観点から考察したので報告する。

【計算対象と方法】 サブナノサイズ Pt クラスターにおいては構造の揺らぎの効果が無視できない<sup>4,5</sup>。構造のゆらぎは理論的設計において複雑な要素となるため、なるべく抑えることが望ましい。また、合金化により Pt の電子構造を変化させるためには電子構造の分布を大きくする、すなわち、分極を大きくすることが考えられる。よって、Pt に比べて安価であり、軌道混成がシンプルで構造を固定効果への寄与が予測され、加えて、電気陰性度の観点から分極誘起が期待される p ブロック典型金属を加えた Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>、Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> を ORR 活性向上を狙った合金クラスターの候補として選択した。遷移金属サブナノサイズクラスターの幾何構造は室温条件で揺らぎを伴うことが示唆されており、任意の初期構造に依存しない安定構造を得る大域的構造探索の手法が必須である。本研究では第一原理分子動力学計算（AIMD）と simulated annealing（SA）を組み合わせ用い、Pt<sub>12</sub>、Pt<sub>13</sub>、Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>、Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>の構造探索を行った。位相空間におけるローカルミニマムトラップを避けるため 2000K の高温条件から開始し、1000K、500K と段階的に温度を下

げた後に SA を行い、安定構造を得た。異なる初期構造を 3 種用意し、AIMD-SA を行った。MD の各ステップにおける幾何構造及び量子化学計算によって得られた電子構造を解析し、各クラスターの性質を比較した。

【結果】 AIMD-SA の結果得られた安定構造を図 1 に示す。Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> においては 3 つの SA の結果が同一であることから、高確率で、構造(a)が最安定構造であると言える。この特異的に安定な構造の存在から、Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> では純 Pt サブナノサイズクラスターと比べて構造揺らぎが抑えられていると予測される。一方 Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> では各 AIMD-SA で(b)、(c)、(d)の異なる構造が得られた。

さらに、電子構造解析において構造の揺らぎを考慮した比較をするため、AIMD-SA で得られた全構造についてその幾何構造・電子構造の分布を

調べた。図 2 において、純 Pt クラスターと比較し、合金クラスターでは縦軸方向の広がりが小さく、横軸方向の広がりが大きい。これは、Al<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub>、Ga<sub>4</sub>Pt<sub>8</sub> において幾何構造の揺らぎが抑えられつつも、電子構造の揺らぎは大きいことを示す。Al・Ga の添加は、Pt サブナノサイズクラスターの幾何・電子構造の制御に有用であることが分かった。これらの系の ORR 活性の違いの詳細は当日報告する。

【謝辞】本研究は JST-CREST の助成を受けて実施した。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。また、東工大の山元・今岡グループには、実験的観点より有意義な議論・コメントを頂いた。感謝申し上げます。

【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] Imaoka, T. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9810, [4] 第 9 回分子科学討論会 2015 東京、2P069、東京工業大学大岡山キャンパス、2015 年 9 月, [5] Rodríguez-Kessler, P. L. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 184312

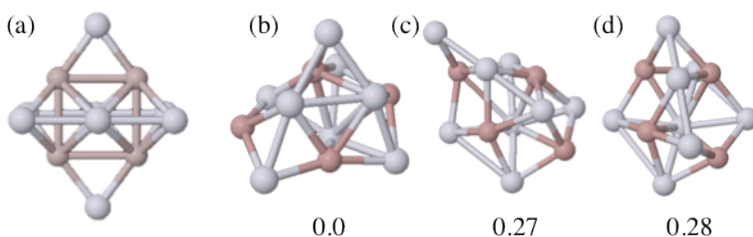


図 1 AIMD-SA の最終構造と各構造の相対エネルギー[eV]

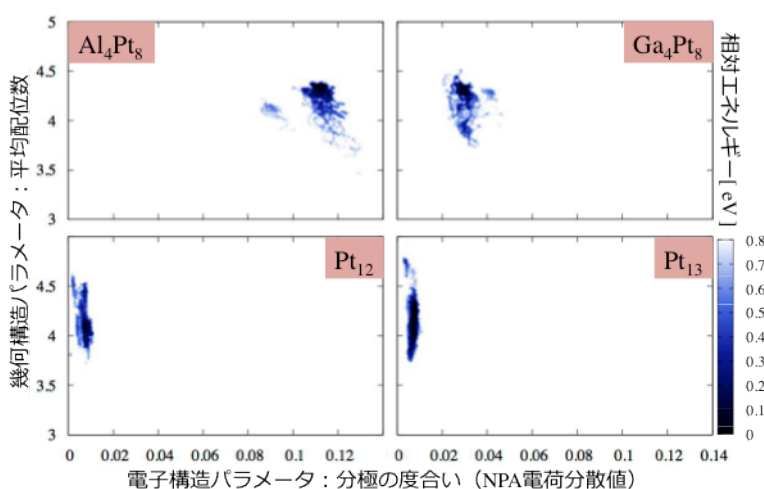


図 2 各サブナノサイズクラスターの幾何構造と電子構造の分布。各点の一つの幾何構造を表す。スケールバーに従い、安定な構造ほど濃くプロットされている。

1P074

遷移金属原子をドーブした銀クラスター( $\text{Ag}_N\text{M}^+$ )の反応:

サイズに依存した s-d 電子混成効果

(九大院・理) ○猿楽峻, 松本淳平, 河野知生, 荒川雅, 寺寄亨

Reactivity of transition-metal-doped silver cluster cations influenced by size-dependent s-d hybridization

(Kyushu Univ.) ○Shun Sarugaku, Jumpei Matsumoto, Tomoki Kawano, Masashi Arakawa, Akira Terasaki

【序】微量の遷移金属原子を固体金属に添加した希薄磁性合金では、遷移金属原子の d 電子とホスト金属の s 電子が s-d 相互作用を及ぼし合うことが知られている。ホスト金属が微細になり構成原子数が数~数十個程度の金属クラスターになると、s 電子準位が次第に離散化され、d 電子との相互作用にも変化が現れると考えられる。とりわけ、クラスター全体が構成する電子殻に、遷移金属原子の d 電子までが非局在化して寄与するか否かは自明でない。過去の研究で、3d 遷移金属原子を添加した銀クラスター正イオン ( $\text{Ag}_N\text{M}^+$ ) が調べられており、質量スペクトルに見られるクラスターの生成量から、遷移金属の 3d+4s と Ag の 5s とを合わせた 18 価電子系のクラスター種が特異的に安定であることが報告されている。これらのサイズではクラスター全体で閉殻構造を作るために、3d 電子が非局在化すると指摘される[1]。本研究では、この銀原子数 (即ち s 電子数) に依存する d 電子の局在性が、クラスターの反応性にも表れると予想して、サイズ  $N$  を選別して  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  の反応性研究を行った。

【手法】実験はすべて  $10^{-5}$  Pa 程度の圧力に保たれた真空槽内で行った。マグネトロンスパッタ法でクラスター正イオン  $\text{Ag}_N\text{M}^+$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) を生成し、目的のサイズのクラスターだけを選別した後、 $10^{-1}$  Pa 程度のバッファ He ガスを連続的に導入したイオントラップに捕捉した。イオントラップには反応ガスとして  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Pa 程度の  $\text{O}_2$  も導入しており、任意の反応時間でクラスターと反応させた。その後イオントラップからイオンを引き出し、 $\text{O}_2$  との反応で生成したイオン種を飛行時間型質量分析計で観測した。各クラスターの反応速度定数は、反応の前後で反応物イオンが減少した割合から求めた。一方 Gaussian09 で密度汎関数法を用いて各サイズのクラスターの構造最適化を行い、安定種の幾何及び電子構造を求めた。

【結果と考察】 $M = \text{Ni}$  の場合について考察する。図 1 に、 $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  と  $\text{O}_2$  との反応で得られた生成物の飛行時間質量スペクトルを示す。主生成物イオン種は、 $\text{Ag}_3^+$ ,  $\text{Ag}_3\text{NiO}_2^+$ ,  $\text{Ag}_4\text{NiO}_2^+$  であった。反応後 Ni と  $\text{O}_2$  は生成物イオンに共に留まるか、同時に解離したため、Ni はこの反応において反応サイトになっていると考えられる。図 2 に各サイズのクラスターの相対反応速度定数を示す。比較のため、同じ原子数で構

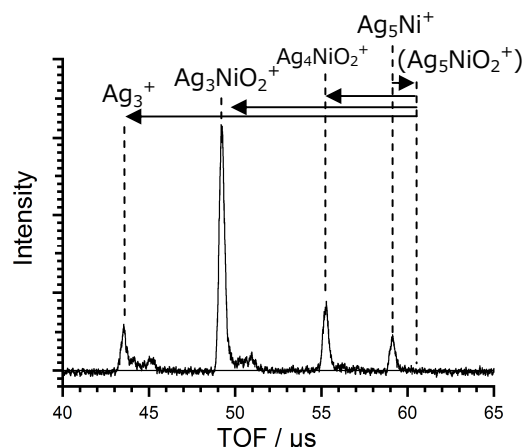


図 1.  $\text{Ag}_5\text{Ni}^+$  を  $4.7 \times 10^{-4}$  Pa の  $\text{O}_2$  を導入したトラップで 65 ms 反応させた場合の生成物 TOF 質量スペクトル。

成された  $\text{Ag}_{N+1}^+$  と  $\text{O}_2$  との反応速度定数も合わせて示した。  $N \leq 7$  では、  $\text{Ag}_N^+$  に比べて反応性が極めて高く、 Ni の添加で  $\text{O}_2$  との反応性が増加したと考えられる。一方で、  $N \geq 8$  では反応性が著しく低下し、小さいサイズでは表面に存在していた Ni が  $\text{Ag}_N$  に内包されると推察した。この推測は量子化学計算によって求められた最安定構造の結果とも一致しており、  $N \leq 7$  ではクラスター表面にある Ni が、 8 以上の大きさでは内包される結果が得られた (図 3)。

サイズ依存性に関するもう一つの特徴として、  $N = 9$  で Ni を添加しない場合よりも反応性が低くなることが挙げられる。このサイズではクラスターの価電子 (Ni 3d+4s, Ag 5s) が全体で 18 電子の閉殻電子構造を取るために、 Ni の 3d 電子が非局在化すると考えられる。量子化学計算から求めた  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  の最安定種の電子構造を見ると、 Ni の 3d 電子と Ag の 5s 電子がエネルギー的に近接しており、実験結果と同じく 3d 電子が s 電子と混成すると考えられる (図 4)。過去に行われた  $\text{Ag}_N\text{Co}^+$  ( $N=6-8$ ) の研究では、 18 電子系となる  $N=8$  で特異的に起こる強い sp-d 電子相互作用を指摘している[2]。本結果も 18 電子系の  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  で特に d 電子が非局在化すると考えられる。

このようなクラスターの反応性が幾何構造や電子構造を反映する特徴は、ほかの遷移金属を添加した場合にも一部見られた。発表では  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  の場合について報告する。

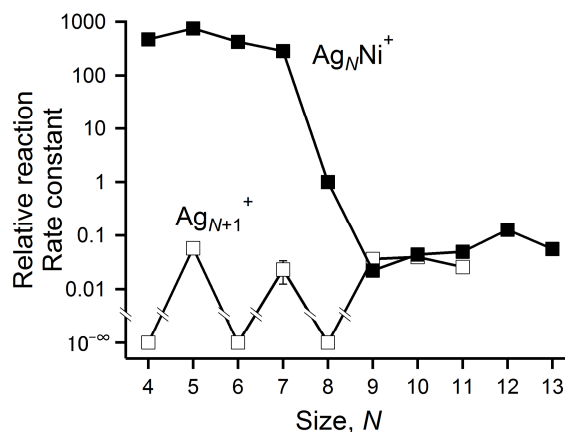


図 2.  $\text{Ag}_N\text{Ni}^+$  ( $N = 4-13$ ) と  $\text{Ag}_{N+1}^+$  ( $N = 4-11$ ) の相対反応速度定数。

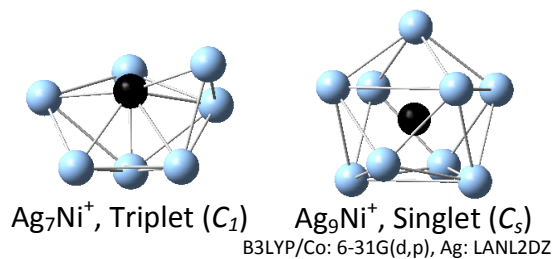


図 3. 密度汎関数法を用いて求めた  $\text{Ag}_7\text{Ni}^+$ ,  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  の幾何構造。

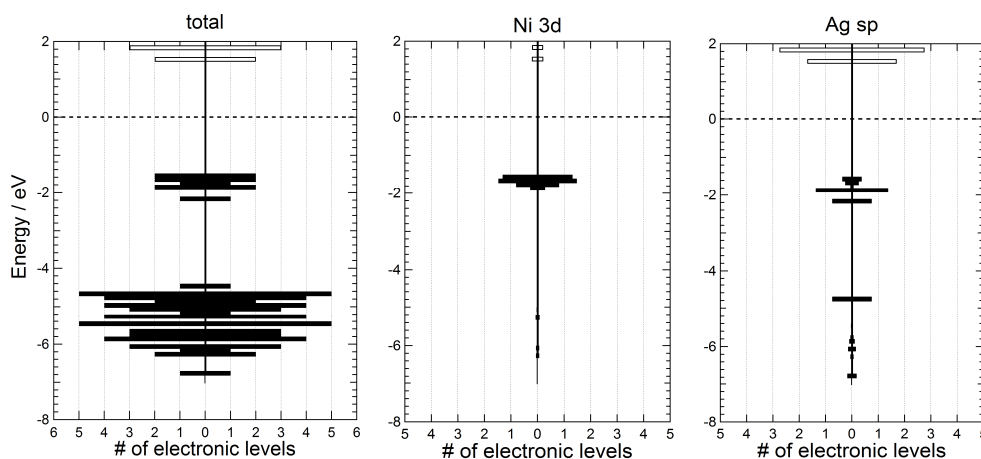


図 4. 密度汎関数法を用いて求めた  $\text{Ag}_9\text{Ni}^+$  (singlet) の電子構造。左から全電子, Ni の 3d 電子, Ag の s+p 電子について示している。

#### 【参考文献】

- [1] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen, and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [2] K. Tono, A. Terasaki, T. Ohta, and T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **449**, 276 (2007).

## 銀クラスター正イオンの光吸収分光： 光閉じ込め法による吸収断面積の測定

(九大院・理)○清村侑矢, 飛田健一朗, 荒川雅, 寺寄亨

Optical absorption spectroscopy of silver cluster cations:

Measurement of absorption cross sections by the photon-trap technique

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

【序】金属粒子の光吸収スペクトルがサイズに依存して顕著に変化する現象に注目して研究を行っている。例えば銀ナノ粒子は、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吸収ピークを示し、強い光吸収で誘起される電場増強作用が、バイオセンサーやガス検知、がん細胞の切除など様々な面で工学的に利用されている。一方、金属原子では、原子軌道間の電子遷移に由来する鋭い吸収ピークが観測される。このような電子励起過程の変化が、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。本研究では、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]に取り組み、クラスター領域での電子励起挙動の変化の定量的な解析を試みた。

【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。光解離分光では、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、装置内に高反射率の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した後にレーザーを照射し、共振器からの出力信号光を光電子増倍管で受光し、その強度波形をオシロスコープで測定した。信号光の減衰時定数  $\tau$  をクラスターがある場合とない場合とで測定し、それらの差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。

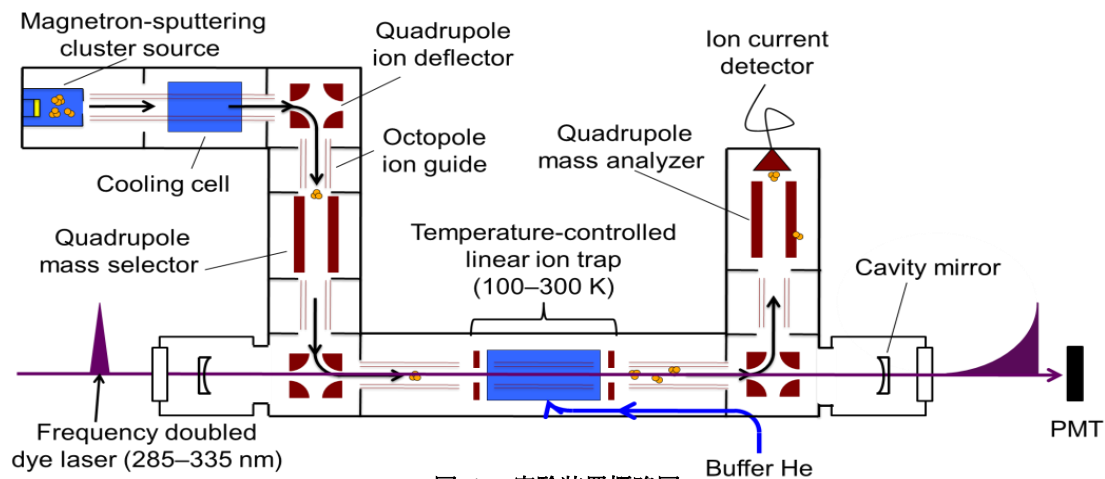


図 1. 実験装置概略図

## 【結果と考察】

### (i) スペクトルの測定

図 2 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。1 光子で解離した  $N \leq 14$  のサイズでは、解離収率を光子数で規格化したもの、2 光子で解離した  $N \geq 15$  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, 35 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 2 に■で示す。ここでは、時定数の変化を  $\text{Ag}_N^+$  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たため、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、光閉じ込め法の測定領域は狭いスペクトル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。

### (ii) 光吸収の定量評価

スペクトルの形状に着目すると、 $N \leq 14$  では、図 2 の  $\text{Ag}_9^+$  のように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。これは、冷却により電子が振動量子数のより低い準位に集中したためと考えられる。以上より、分子軌道間の遷移に由来する吸収と結論した。一方、 $N \geq 25$  では、図 2 の  $\text{Ag}_{25}^+$ ,  $\text{Ag}_{35}^+$  のように、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、 $\text{Ag}_{35}^+$  の測定結果のように低温でもスペクトルに変化がなかった。そこで、この  $N \geq 25$  における幅広なピークに着目し、1 原子あたりの振動子強度を評価した。その結果、図 3 に示すように、1 原子あたりの振動子強度はサイズと共に徐々に増加し、35 量体では 0.3 に達した。これは、銀ナノ粒子の表面プラズモン共鳴と同程度の値である[2]。

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、振動子強度が表面プラズモン共鳴と同程度の値となった。このように、 $N \geq 25$  において 4.0 eV 近傍に現れる吸収を、表面プラズモン共鳴の前兆を示す電子遷移と考えている。

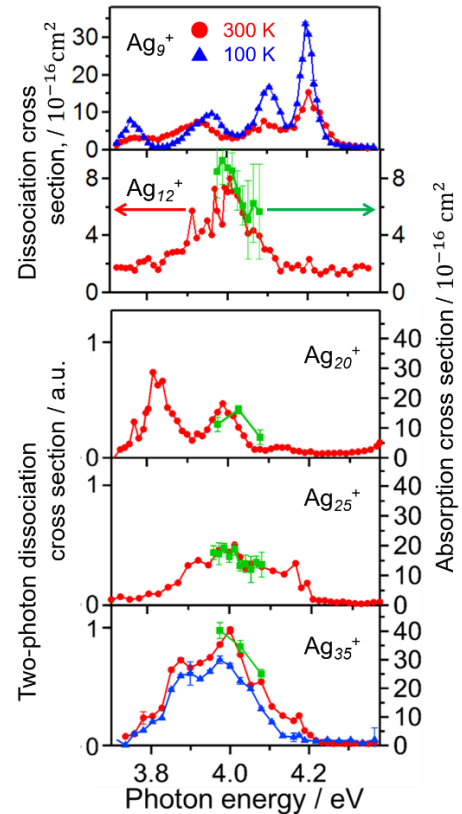


図 2.  $\text{Ag}_N^+$  の光吸収スペクトル  
光解離法 (●: 300 K, ▲: 100 K)  
と光閉じ込め法 (■: 300 K)

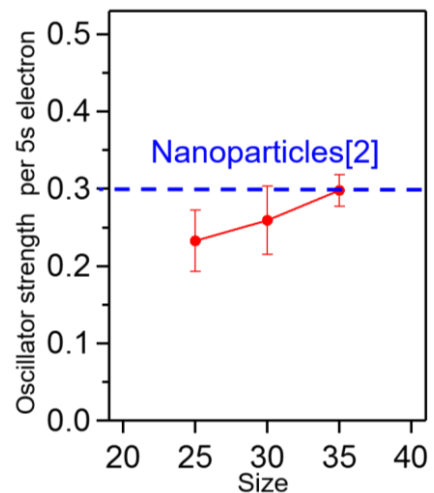


図 3. 1 原子あたりの振動子強度

[1] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).

[2] T. R. Jensen et al., *J. Phy. Chem. B* **104**, 10549 (2000).

共振増強液滴ラマン分光法を用いた  
水溶液界面におけるアルコール分子の蒸発および吸着過程の観測  
(学習院大院・理) ○木原靖人、浅見祐也、河野淳也

Evaporation and subsequent adsorption of alcohol molecules  
at the air/water interface observed by cavity enhanced Raman spectroscopy  
(Gakushuin University) ○KIHARA, Yasuhito; ASAMI, Hiroya ; KOHNO, Jun-ya

[序論] アルコール水溶液界面でのアルコール濃度は、アルコール分子の蒸発と吸着に伴って動的に変化する。この濃度変化は、アルコール水溶液界面では表面張力、屈折率、温度等の様々な物理量に直接影響を与える。したがって、アルコール水溶液界面の動的な物性評価を行う際には、アルコール濃度の時間変化を明らかにする必要がある。微小液滴にレーザーを照射すると、液滴内で発生した光が液滴表面で定在波を形成することによってその強度が増強する。この現象を利用して液滴表面の分子のラマンスペクトルを観測する手法を共振増強液滴ラマン分光法と呼んでいる。同法によれば、液滴表面近傍の CH や OH 基の存在比を感度良く測定することができる。そこで本研究では、同法を用いてアルコール水溶液液滴表面のアルコール濃度の時間変化を明らかにし、アルコール分子の動的過程について考察した。

[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  $70\ \mu\text{m}$  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照射のタイミングは遅延信号発生器(Stanford, DG645)と液滴ノズル位置の調整により行った。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、これらアルコール分子の液滴表面における濃度変化を、ラマン散乱強度の時間変化として観測した。

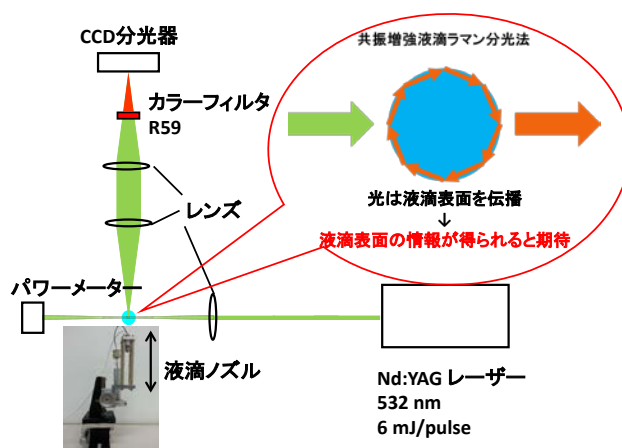


図 1 実験装置概略図

[結果] 液滴生成から 3 ms 後の 8.5 % 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を図 2 に示す。ラマンシフト  $3360\sim 3600\ \text{cm}^{-1}$  のバンドと  $2970\sim 3030\ \text{cm}^{-1}$  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経過時間を変えて測定を行い、各時間ごとに 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の濃度に依存するため、その面積強度比 CH/OH は液滴表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 8.5 % v/v のメタ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。液滴生成から 3 ms から 4 ms にかけて CH/OH は減少、その後 6 ms 付近から CH/OH は増加した。

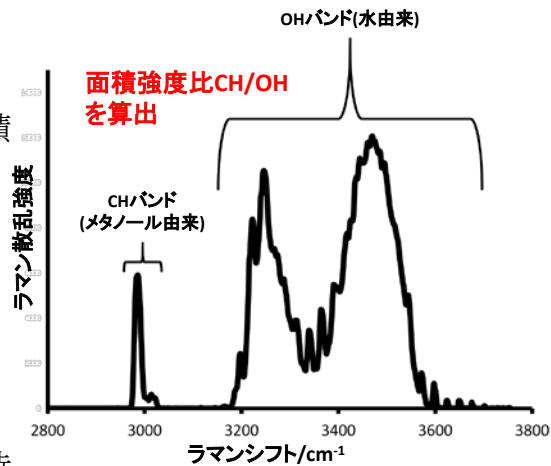


図 2 液滴生成から 3 ms 後の 8.5 % v/v メタノール水溶液の共振増強液滴ラマンスペクトル

[考察] 図 3 において、CH/OH が経過時間に対して減少しているのは、メタノール分子が蒸発し、液滴表面でのメタノール分子の存在比が減少したためであると考えられる。減圧条件下におけるメタノール水溶液液滴表面からのメタノール分子の蒸発に関する先行研究 [1] があり、メタノール分子の蒸発が液滴生成から 4 ms 程で終息することが報告されている。本研究においても同様の結果が得られ、大気圧中でもメタノール分子の蒸発が同様の時定数で進行することが分かった。一方、6 ms 以上の経過時間において CH/OH が経過時間に対して増加しているのは、メタノール分子が疎水性を駆動力として液滴表面に吸着をすることにより、液滴表面でのメタノールの存在比が増加したためであると考えられる。動的表面張力の報告 [2] によれば、オクタノール水溶液の表面吸着は 6 ms 程度の時定数で進行する。また、その吸着速度はプロパノールにおいてもほぼ同じである。このことから、本研究において 6 ms 以降に CH/OH の値が増加するのは、アルコール分子が表面に吸着するためであると考えられている。一方、同報ではメタノール、エタノール水溶液の動的表面張力についての結果は示されていない。これは、これらの分子が界面活性を示さないことによる。本研究においては、溶液表面における分子の存在量を観測しているため、メタノール、エタノールについても界面吸着が進行することを明らかにできた。発表では、アルコール分子の液滴内での動的な挙動をモデル化し、定量的な解析を行った結果について報告する。

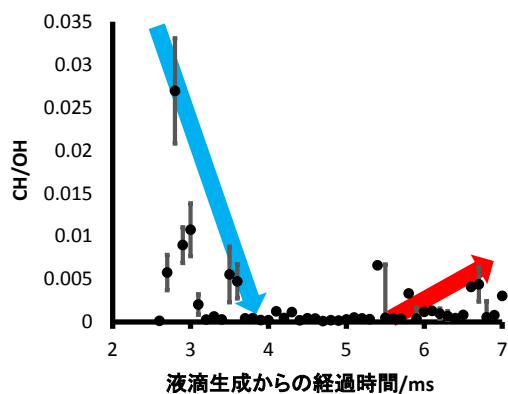


図 3 8.5 % v/v メタノール水溶液の CH/OH の経過時間依存性

[文献] [1] R. J. Hopkins and J. P. Reid, *J. Phys. Chem. A* 2005, **109**, 7923-7931. [2] G. Bleys and P. Joos, *J. Phys. Chem.* 1985, **89**, 1027-1032.



1P077

液滴からの誘導ラマン散乱高次光の発生と液滴形状による強度変化

(学習院大学) ○根岸 孝輔, 河野 淳也

## Morphology Dependence of Multiorder Stokes Raman Emission from Liquid Droplet

(Gakushuin University) ○Kosuke Negishi, Jun-ya Kohno

[序] 微小な液滴にレーザー光を照射すると、液滴表面で光が共振し、定在波が生じることによってその強度が大幅に増強される。その高強度の光によって液滴内では誘導ラマン散乱光やそれを励起光とする高次誘導ラマン散乱光が容易に生じる。本研究では、液滴の形状と誘導ラマン散乱の関係に着目し、トルエンの球形単一液滴、歪んだ単一液滴、および衝突液滴の誘導ラマン散乱を観測した。

[実験] 図1に実験装置図を示す。顕微鏡を用いて直径約  $75 \mu\text{m}$  の液滴を観測した。XYZ ステージに取り付けられた piezo 素子駆動の液滴ノズルからトルエン液滴を生成した。白色 LED を照明とし、ストロボ画像をカラー CCD カメラにより観測した。また、液滴に Nd:YAG レーザーの 2 倍波 ( $0.26 \text{ mJ/pulse}$ ) を集光して照射した。レーザー光は液滴に入射する前に波長板を通し、偏光方向を調整して液滴に照射した。ラマン散乱光は波長  $537 \text{ nm}$  以上の光を透過するロングパ

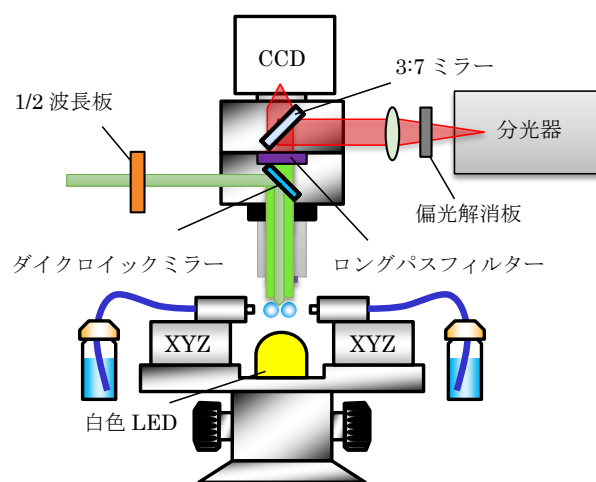


図1 液滴衝突実験装置

スフィルターを通してレイリー散乱光を除いたあと、ハーフミラーを用いて強度比 3:7 に分け、それぞれカメラと分光器に導いて画像とラマンスペクトルを同時に測定した。液滴はノズルから生成した直後は歪んだ形状をとるが、減衰振動を経て、最終的に球形になる。液滴が球形になる前の歪んだ液滴や球形の液滴にレーザーを照射し、共振増強ラマンスペクトルを測定した。また、ノズルを 2 つ使用し、液滴衝突を行った。液滴同士が衝突すると衝突部は円盤状になる。その衝突部の端にレーザーを照射し、共振増強されたラマン散乱光を観測した。衝突後  $10\sim 40 \mu\text{s}$  の範囲で測定を行った。

[結果・考察] 図2にトルエンの球形単一液滴の液滴画像とラマンスペクトルを示す。4 色の矢印、赤いバツ印はそれぞれ照射レーザーの偏光方向、レーザー照射位置を示している。4 つのスペクトルの色とレーザーを照射した液滴画像の枠の色は偏光方向の色と対応している。ラマンスペクトルには約  $1000, 2000, 3000, 4000 \text{ cm}^{-1}$  にトルエンの環呼吸振動バンドのそれぞれ 1~4 次光が観測された。一つのレーザー照射位置において、液滴の接線方向に入射光の偏光がある方がスペクトルの強度が強いことがわかる。(青>赤, 黄>緑) 液滴内の光の共振は、光の入射点を含む、画像に垂直な断面内で起こる。従って接線方向の偏光は s 偏光となる。また入射光の偏光面が  $90^\circ$  変わると p 偏光になる。s 偏光と p 偏光の反射率は、入射角が約  $10^\circ$  以下ではほぼ同じだが、角度が大きくなると s 偏光の方が高くなる[1]。液滴内で共振している光の入射角は大きい

と考えられるので、s 偏光の方が p 偏光よりも反射率が高くなり、共振増強の効果が上がると考えられる。図 3 に歪んだ単一液滴の液滴画像とラマンスペクトルを示す。白矢印は液滴の進行方向を示している。図 3 から、進行方向に対して垂直に位置する液滴の端にレーザーを照射する方が強度が強いことがわかる。(赤、青>黄、緑) 液滴の進行軸に垂直な断面は円形だと考えられる。一方、進行軸を含む断面は楕円形である。このため図 3 において下端にレーザーを照射した方が強度がより強くなることは、円形共振面の方が共振効率が高いことを示す。図 4(a)に衝突後 10, 20, 40  $\mu\text{s}$  の液滴の画像とラマンスペクトル、図 4(b)に衝突後 10~40  $\mu\text{s}$  の液滴と球形単一液滴のスペクトルにおける面積強度をそれぞれ示す。図 4(a)より衝突液滴は単一液滴に比べ様々なピークが見られ、図 4(b)から強度も増していることがわかる。円盤状の衝突部の直径は、単一液滴の直径よりも大きい。このため共振増強により現れるピークの間隔は短くなり、様々なピークが見られる。一方、衝突液滴における共振は、衝突部円盤の均一化した外側の部分で進行する。衝突面では屈折率に微小の揺らぎがあり、共振効率が上がらないと考えられる。このとき、球形の単一液滴に比べ、円盤状である衝突部は光が共振する場所が限定されるため、光の密度が高くなり強度が強くなる。これが衝突液滴において単一液滴よりも高強度のラマン散乱が得られる理由だと考えられる。また図 4(b)より、衝突液滴から得られるラマン散乱光の強度は衝突後 20  $\mu\text{s}$  まで上がり、その後下がっていく結果となった。これは、衝突直後共振の起こる衝突部の外側においては不均一性があり、時間が経過すると混合部先端から分子が均一になっていくため衝突後 20  $\mu\text{s}$  までは強度は上がっていく。更に時間が経過していくと均一化は進んでいくが、今度は光が共振する領域が広がることで、光の密度が下がるため強度も下がっていくと考えられる。

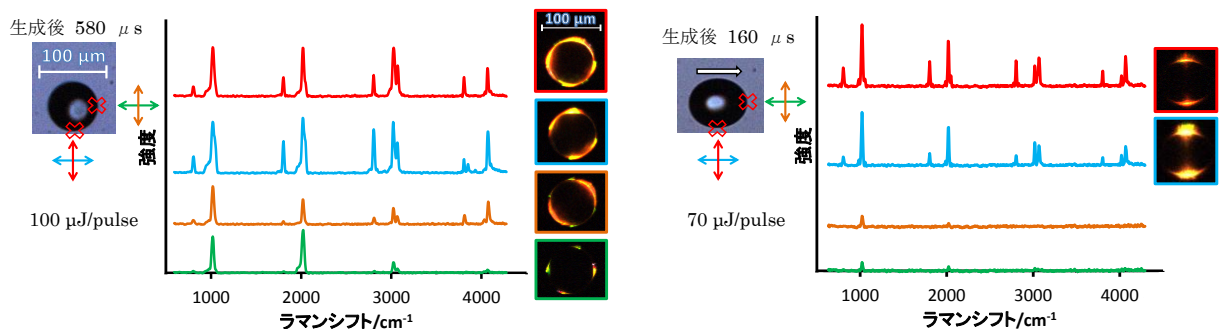


図 2 球形単一液滴のラマンスペクトルと液滴画像

図 3 歪んだ単一液滴のラマンスペクトルと液滴画像

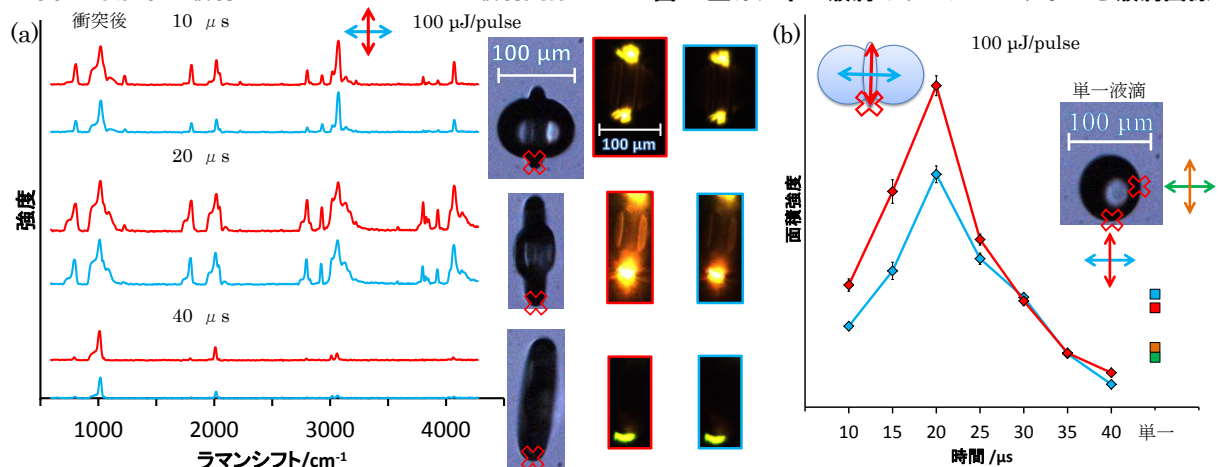


図 4 衝突液滴の測定結果 (a) 衝突後 10, 20, 40  $\mu\text{s}$  の液滴から得られたラマンスペクトル

(b) 衝突液滴と単一液滴から得られたラマンスペクトルの面積強度

1P078

## 高速イオン照射下におけるエタノール液滴内での 分子間プロトン移動反応

(京大院工)

○北島謙生, 間嶋拓也, 大西佳樹, 土田秀次, 伊藤秋男

## Intermolecular proton transfer reactions in ethanol droplets under fast ion irradiation

(Kyoto Univ.)

○K. Kitajima, T. Majima, Y. Oonishi, H. Tsuchida, and A. Itoh

**【序】** 生体への放射線影響を解明する上で、MeV エネルギーの高速イオンが液体中で誘起する物理化学的な反応は、生体影響を発現させる初期過程として重要である。我々のグループでは、これらの分子レベルの反応過程を解明するために、真空中に導入した液体標的への高速イオン照射による二次イオン質量分析に取り組んでいる。最近、新たな液体標的として微小液滴を用いた測定システムを開発した[1]。その最初の実験として、エタノール液滴に対する測定を行い、プロトン付加および脱離によって形成された正負クラスターイオンの放出を確認した[1,2]。これらの生成過程は、高速イオン照射による局所的な高いエネルギー付与に伴って誘起されるプロトン移動反応の情報を有していると考えられるが、その詳細なメカニズムはよく分かっていない。本研究では、入射イオン量のモニターを行うことによって、正負の生成イオンの相対的な収量の比較を可能とした。正負クラスターイオンの収量比から、プロトン移動反応に伴うクラスターイオンの生成メカニズムについて考察する。

**【実験】** 実験は、京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センターの 2 MV タンデム型ペレトロン加速器を用いて行った。大気中で生成した  $\mu\text{m}$  オーダーのエタノール液滴を真空槽内に導入し、加速器から引き出した 4 MeV  $\text{C}^{3+}$  イオンビームと交差させた。衝突領域の真空度は、多段の差動排気により、 $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Pa 程度に保たれている。液滴との衝突によって生成された正または負の二次イオンをそれぞれ電場の向きを変えて鉛直方向に引き出し、飛行時間測定法によって質量分析を行った。このとき入射ビームを静電ディフレクタでパルス化し、パルスと同期した信号をトリガー信号として用いた。正負イオンの強度を規格化するため、ビームライン下流に設置したファラデーカップによって入射ビーム量をモニターした。

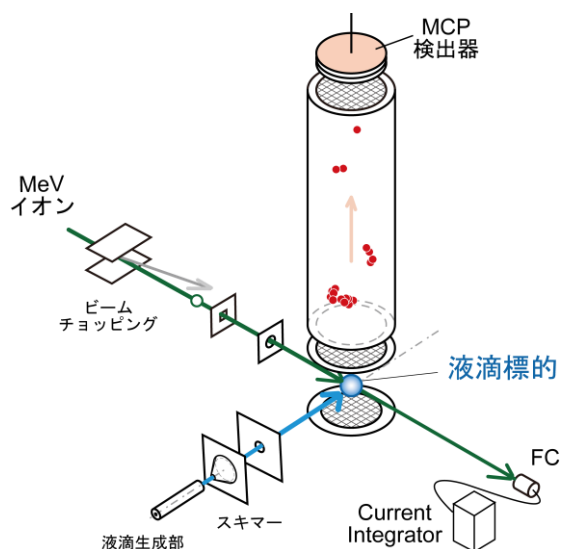


図 1 実験セットアップ図

**【結果】** 本測定では、10 量体程度までの、正クラスターイオン $(\text{EtOH})_n \text{H}^+$ 、および負クラスターイオン  $(\text{EtOH})_n \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ を検出した。図2に正負クラスターイオン強度のクラスターサイズ( $n$ )分布を示す。正クラスターイオンは負イオンに比べて1.0~2.5倍程度の収量をもつことが分かった。また正負クラスターイオンはサイズの増大に伴い  $\exp(-kn)$ に従って減衰する傾向をもち、それぞれの減衰係数は  $k = 0.34, k = 0.23$  と求められた。なお過去の、エタノールの液体分子線標的でも、指数関数的に減衰する分布が報告されているが、その係数は正負でほぼ同じであった[3]。

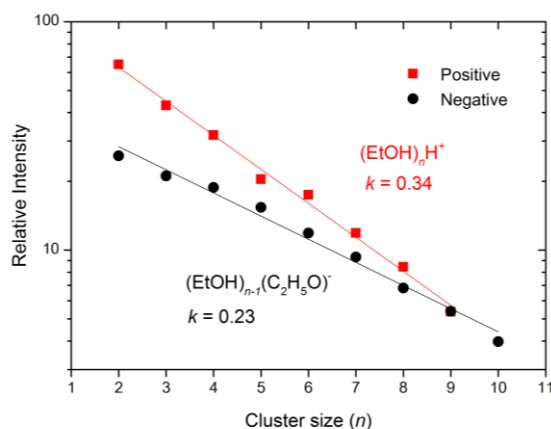


図2  $(\text{EtOH})_n \pm \text{H}^+$ のクラスターサイズ分布。

**【考察】** 80 ケルビンの氷標的に対して行われた先行研究では、負クラスターイオンの強度が正イオンに対して 1/100 程度であるという結果が報告されており[4]、今回の結果とは大きく異なる。氷標的におけるクラスターイオンの生成過程としては、正イオンでは入射イオンによる分子の電離過程、負イオンでは標的中で生成した二次電子の付着過程が提案されている。今回は、相対的な負イオンの強度が大幅に上がっており、電子付着以外のメカニズムを考える必要がある。その候補として、分子間のプロトン移動反応によるイオン対生成 ( $\text{H}^+ \cdots \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ) が考えられる。この過程により、プロトン付加・脱離イオンが同程度生成されることが説明できる。水の場合、イオン対生成に必要な活性化エネルギーはおおよそ 0.7–0.8 eV 程度と報告されている[5]。4 MeV  $\text{C}^{3+}$ を照射した場合、標的分子に対するエネルギー付与量を算出すると[4]、飛跡近傍の数 nm 程度の領域ではイオン対生成が起こりうると見積もられる。

また正クラスターイオンの強度が負イオンより上回っている分は、入射イオンの飛跡近傍での電離に起因して生成された正クラスターイオンの収量分と考えられる。それらの比から、 $n = 2-9$ のサイズの正クラスターイオンの生成における、電離とイオン対生成の寄与の比はおおよそ 1 : 1.3 となる。液体標的では分子の電離過程に加え、イオン対生成過程の寄与が高い可能性があることを示唆する結果であると考えられる。

**【謝辞】** 液滴導入システムの開発にあたって、学習院大学の河野淳也准教授から多くのご指導を頂きました。ここに感謝申し上げます。

[1] T. Majima et al, J. Phys. Conf. Ser. 635, 012021 (2015).

[2]北島他, 第9回分子科学討論会(2015).

[3] M. Kaneda et al, J. Phys. Chem. 132, 14 (2010).

[4] V. M. Collado et al., Surf. Sci. 569, 149 (2004).

[5] M. Eigen and L. de Maeyer, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 247, 505 (1958).

## Hydrogen-Bonding Molecular Assemblies of Alkylamide-Substituted Isophthalic Acid Derivative

( Graduate School of Engineering, Tohoku Univ. <sup>1</sup>, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku Univ. <sup>2</sup>)

○ Lv Chao <sup>1</sup>, Takeda Takashi <sup>1,2</sup>, Hoshino Norihisa <sup>1,2</sup>, Akutagawa Tomoyuki <sup>1,2</sup>

### Introduction

Bottom-up molecular assembly using non-covalent intermolecular interactions such as hydrogen-bonding,  $\pi$ - $\pi$  stacking, and amphiphilic interactions to produce supramolecular assemblies has attracted broad research interests because of its potential applications for future devices. We have designed ferroelectric hydrogen-bonding assemblies of alkylamide-substituted benzene derivative and fluorescent ferroelectric hydrogen-bonding pyrene derivative, where the dynamic motion of hydrogen-bonding interaction plays an important role to show the ferroelectric response.<sup>[1, 2]</sup> In this study, we focused on alkylamide-substituted benzene carboxylic acids derivatives of **1** and **2** for developing novel hydrogen-bonding molecular assemblies and new functions (Figure 1).

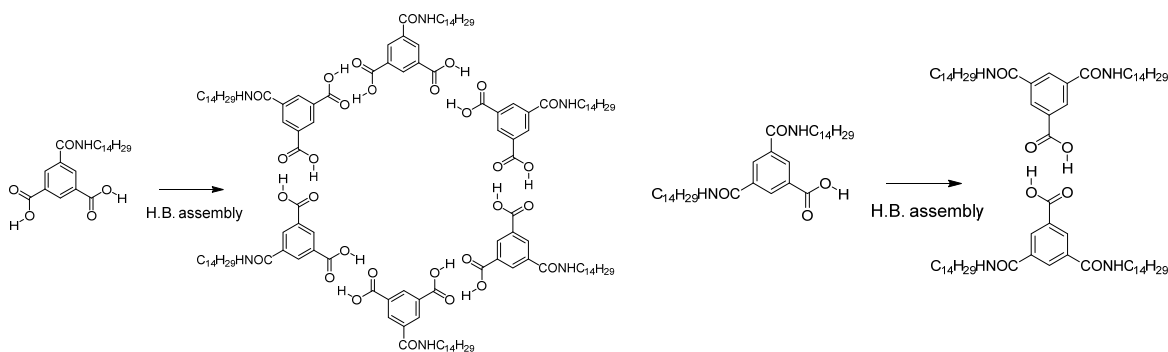


Figure 1. Molecular structure of **1** (left) and possible hydrogen-bonding assembly structure of hexamer (**1**)<sub>6</sub> and molecular structure **2** (right) and possible dimer structure (**2**)<sub>2</sub>.

**Experimental section.** Alkylamide-substituted benzene carboxylic acids of **1** and **2** were prepared. Self-assembly properties of hydrogen-bonding molecules of **1** and **2** were examined in different solvent system. For example, the molecules **1** and/or **2** form organogels in the mixed solvents of H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH and/or H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Morphologies and properties of these assemblies were characterized and discussed below.

### Results and discussion.

From the TG analysis of **1** (Figure 2), organogel from H<sub>2</sub>O-CH<sub>3</sub>OH showed a weight-loss of 2.35 % at 100 °C and of 8.8 % at 150 °C, whereas organogel from H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH showed a weight-loss of 4.88 % at 120 °C. Pore size of hexamer of molecular assembly of (**1**)<sub>6</sub> is 285 Å, and van der Waals volume of H<sub>2</sub>O is almost 30 Å. The water-loss from organogel was consistent with possible formula of (**1**)<sub>6</sub>·9(H<sub>2</sub>O), where weight of 8.77 % could be assigned to H<sub>2</sub>O molecules.

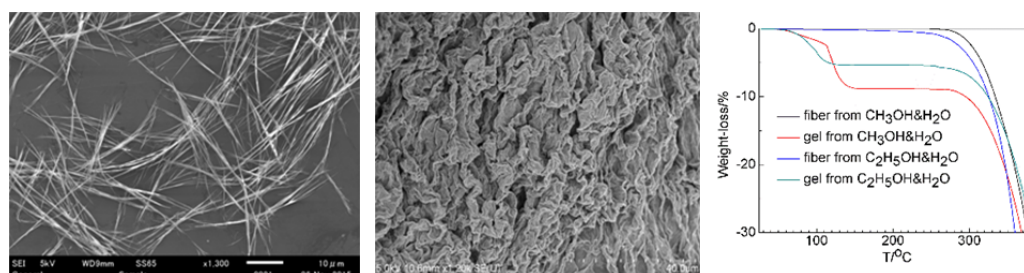


Figure 2. SEM images of fibrous microcrystals (left) and xerogel (middle) of **1** on HOPG. TG charts of **1** obtained by different solvent system (right).

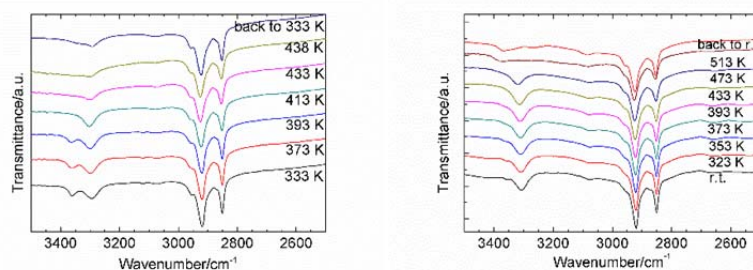


Figure 3. Temperature dependent IR spectra of molecule **1** (left) and of molecule **2** (right) on KBr pellets.

According to the IR spectra of molecule **1** (left in Figure 3), the vibrational peaks at 3294 and 3361  $\text{cm}^{-1}$  were assigned to the  $\nu_{\text{NH}}$  and  $\nu_{\text{OH}}$  mode, and the heating process kept the peak position of  $\nu_{\text{NH}}$ , which indicated that the intermolecular N–H $\cdots$ O= hydrogen-bonding interactions remained even after heating. On the contrary, the vibration peaks at 3307 and 3361  $\text{cm}^{-1}$  of molecule **2** were assigned to the  $\nu_{\text{NH}}$  and  $\nu_{\text{OH}}$  bands, respectively, and the  $\nu_{\text{NH}}$  one showed a blue-shift by increasing in the temperature, corresponding to decrease of the magnitude of intermolecular N–H $\cdots$ O= hydrogen-bonding interactions after heating.

In this study, alkylamide-substituted isophthalic acid derivative was assembled to different structures of fibrous microcrystals or organogel according to the solvent system. The formula of  $(\mathbf{1})\cdot(\text{H}_2\text{O})_{9-12}$  was confirmed in the molecular assembly of **1**, which could be assigned to the ring-shaped hydrogen-bonding tubular molecular assembly. From the FT-IR spectra, the intermolecular hydrogen-bonding interactions of **2** should be stronger than that of **1** due to twice of the number of alkylamide group. Detail in assembly structures and dielectric responses of these two hydrogen-bonding molecules will be presented.

## References

- [1] Y. Shishido, H. Anetai, T. Takeda, N. Hoshino, S. Noro, T. Nakamura, T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21204-21214.
- [2] H. Anetai, Y. Wada, T. Takeda, N. Hoshino, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Takenobu, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1813.

1P080

ナノ細孔内イオン液体を反応場とした X 線還元による金属ナノ粒子形成  
(阪大院・基礎工<sup>1</sup>,阪大院・工<sup>2</sup>)

○小田 奈緒子<sup>1</sup>,紀本 千智<sup>1</sup>,有村 孝<sup>1</sup>,津田 哲哉<sup>2</sup>,桑畑 進<sup>2</sup>,福井 賢一<sup>1</sup>,今西 哲士<sup>1</sup>

Formation of metal nanoparticles in ionic liquid confined in nano-pore  
by X-ray irradiation-induced reduction

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.<sup>1</sup>,  
Graduate School of Engineering, Osaka Univ.<sup>2</sup>)

○Naoko Oda<sup>1</sup>, Chisato Kimoto<sup>1</sup>, Takashi Arimura<sup>1</sup>,  
Tetsuya Tsuda<sup>2</sup>, Susumu Kuwabata<sup>2</sup>, Ken-ichi Fukui<sup>1</sup>, Akihito Imanishi<sup>1</sup>

【序】 イオン液体は液体でありながら特異な局所構造をとり、その中での化学反応過程や電子状態に影響を与え得る。特に数 nm の空間内に閉じ込められたイオン液体はバルクと大きく異なる構造や振る舞いをすることも示唆されており、そこでの化学反応過程は非常に興味を持たれる。我々は、量子線による金属イオンの還元反応を利用してイオン液体中で金属微粒子を析出させる研究を行ってきたが<sup>1,2)</sup>、Au<sup>3+</sup>イオンを含むイオン液体をメソポーラスシリカに含浸させ X 線照射することで、細孔内に高分散で安定な Au 微粒子を還元担持させることに成功している。本研究では Ag と Mg の塩を用いて同様の実験を行い、Au の場合と比較することによって、含有する金属イオンの違いが、細孔内の各イオンの組成比や局所構造、金属粒子の成長過程へ与える影響について詳しく調べた。

【実験】 イオン液体 (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-methylsulfonyl)amide (BMI-TFSA)) に NaAuCl<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O、Ag-TFSA、Mg(TFSA)<sub>2</sub> をそれぞれ溶かし、100 mM の Au<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>/BMI-TFSA 溶液を調製した。これらの溶液に加熱処理したポーラスシリカ (細孔径 1.8 nm) を浸漬、真空下で 2 時間攪拌することにより、ナノ細孔内に溶液を含浸させた。この試料に X 線 (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV) を照射することで、ナノ細孔内における金属ナノ粒子の還元析出を行った。その後、メタノールで洗浄・ろ過し、細孔外の金属ナノ粒子とイオン液体を取り除き、ナノ細孔内にのみ金属ナノ粒子とイオン液体が含まれる粉末試料を得た。これを透過電子顕微鏡 (TEM) と X 線光電子分光 (XPS) で測定した。

【結果と考察】 X 線照射によってナノ細孔内に還元析出させた各金属ナノ粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。Au イオンを用いた場合、細孔径とほぼ同じ大きさの直径約 2 nm のナノ粒子が均一に分散して形成された。この系では、X 線照射時間を長くしても粒径や形はあまり変

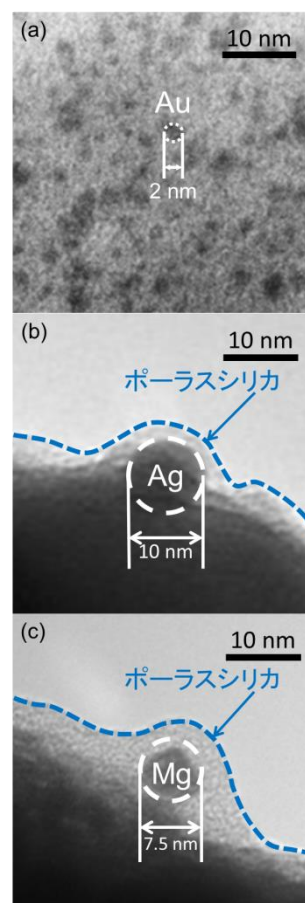


Fig.1. X 線照射によってポーラスシリカのナノ細孔内に還元析出した (a)Au、(b)Ag、(c)Mg ナノ粒子の TEM 像。X 線照射時間は、Au: 10 分、Ag, Mg: 60 分。

わらない。一方、 $\text{Ag}^+$ イオンを用いた場合には、X線照射時間 60 分で直径 6~12 nm のナノ粒子に成長した。 $\text{Au}^{3+}$ の場合と異なり、細孔径 1.8 nm のポーラスシリカの細孔壁を押し広げて粒子が成長している。 $\text{Mg}^{2+}$ の場合も直径約 7.5 nm のナノ粒子が形成されていて、やはり細孔壁を押し広げて成長している。このように金属種によって粒子径と成長のしかたに違いが見られる。

ナノ細孔内に金属イオン/イオン液体溶液を含浸させた各試料の示差走査熱(DSC)測定を行ったところ、 $\text{Ag}^+$ イオンを含む溶液に比べて  $\text{Au}^{3+}$ イオンを含む溶液の場合の方がガラス転移温度が高いことがわかった。バルクのイオン液体の粘度はガラス転移温度に比例することが知られているため、 $\text{Au}^{3+}$ を含む試料では、ナノ細孔内のイオン液体は粘度がより高く固体的な構造をとっていると示唆される。このことから、Au ナノ粒子の場合には細孔内のイオン液体の密度が高くなり、凝集が抑制されて均一で小さな粒子が形成され、一方で Ag ナノ粒子の場合は細孔内のイオン液体の密度が比較的低いため凝集が抑制されず比較的大きな粒子が形成されたと推測される。

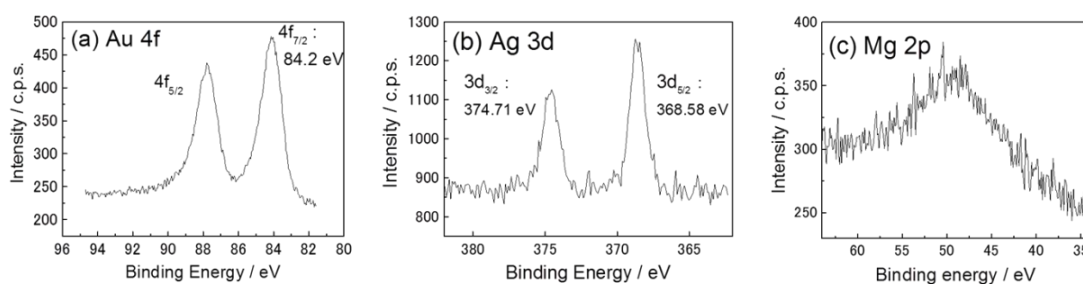


Fig.2. X線照射によってポーラスシリカのナノ細孔内に還元析出した (a) Au、(b) Ag、(c) Mg の XPS スペクトル。

X線照射によってナノ細孔内に Au, Ag, Mg 金属微粒子が析出したそれぞれの試料の Au-4f、Ag-3d、Mg-2p の XPS スペクトルを Fig.2 に示す。Au 4f<sub>7/2</sub> のピーク位置は、0 価(83.96 eV)の場合よりも高結合エネルギー側にシフトしており、Au ナノ粒子表面が正に帯電していると考えられる。Ag 3d<sub>5/2</sub> のピーク位置も 0 価(368.21 eV)より高結合エネルギー側にあり Ag ナノ粒子の表面も正に帯電していると考えられる。Mg の場合は、他の 2 つに比べて極端にブロードなスペクトルが得られており、複数の電荷状態が混在している可能性を示唆している。一方、各スペクトルのピーク強度からナノ細孔内における各金属種の濃度を見積もったところ、調製した溶液濃度よりも大幅に増大していることが分かり、Au で 18 倍以上、Ag で 3~6 倍、Mg は 46 倍にもなっていることが分かった。また、N-1s スペクトルのピーク強度から、細孔内における BMI<sup>+</sup>と TFSA<sup>-</sup>の存在量比を求めたところ、いずれの場合も、TFSA<sup>-</sup>が BMI<sup>+</sup>よりも 2 倍近くあることが分かった。このようにナノ細孔内では各イオンの存在比や局所構造が、バルク溶液(調製溶液)のそれとは大きく異なり、こうした違いが、金属粒子のサイズや形状に大きく影響しているものと考えられる。

当日は、こうしたデータをもとに、各金属種の還元成長過程の違いやその理由をさらに詳細に議論する。

[1] A. Imanishi, M. Tamura and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **13**, 1775(2009).

[2] A. Imanishi, S. Gonsui, T. Tsuda, S. Kuwabata and K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14823(2011).