

2P061

単分子接合の形成機構

(阪大産研) ○谷本幸枝, 森川高典, 横田一道, 筒井真楠, 谷口正輝

Forming mechanism of single-molecule junction

(ISIR Osaka Univ.) ○Sachie Tanimoto, Takanori Morikawa, Kazumiti Yokota,
Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi

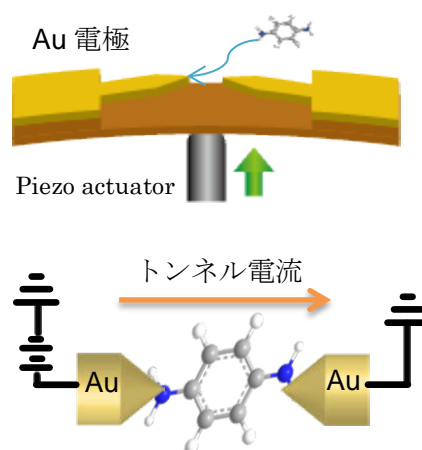
【背景】

当研究室では一分子トンネル電流を指標とした次世代DNAシーケンシングの確立を目標とし、単分子電気伝導度や熱起電力の計測を行っている。本研究では分子サイズ(~1 nm)のAu電極ギャップを作製し単分子を捕獲・電導度測定を行い、測定分子の形状や金電極間距離の変化による単分子の電気伝導度変化からAu電極と分子の接合形成機構について考察した。

【実験・結果】

単分子捕獲・計測用のナノAu電極はリン青銅板上にフォトリソグラフィや電子線リソグラフィ、イオン反応性エッチング技術を用いて作製した。このフリースタANDINGな電極を三点曲げの要領で、基板ごと下から機械的に湾曲させることで、中央部に任意の大きさのAuナノギャップが形成される(Mechanically-Controlled Break Junction : MCBJ法、図1)。

図1 上:MCBJ法の概略図。架橋状のAu電極を湾曲させることで中央部の接点が切れて隙間ができる。
下:Au電極と分子の接合図。



本研究ではこの MCBJ 法を用いて単分子電気伝導度計測を行った。また Au ナノ電極は SiO₂ 成膜による絶縁被覆を施しており、より安定したナノギャップや分子接合が保てるようになっている。

計測対象分子は、アミノ基のベンゼン二置換体であるフェニレンジアミン(PDA)を選択した。オルト、メタ、パラの三種類の構造異性体の PDA 水溶液 1μM を調整し、水中における一分子捕獲・計測を行った。

一回の計測は Au ギャップの大きさを維持した状態で 10 分間トンネル電流値を計測した。各異性体でこの計測を電極間距離~1 nm の範囲で行い、各電極間距離に対する電気伝導度の変化を見るため二次元ヒストグラムを作製した(図2)。

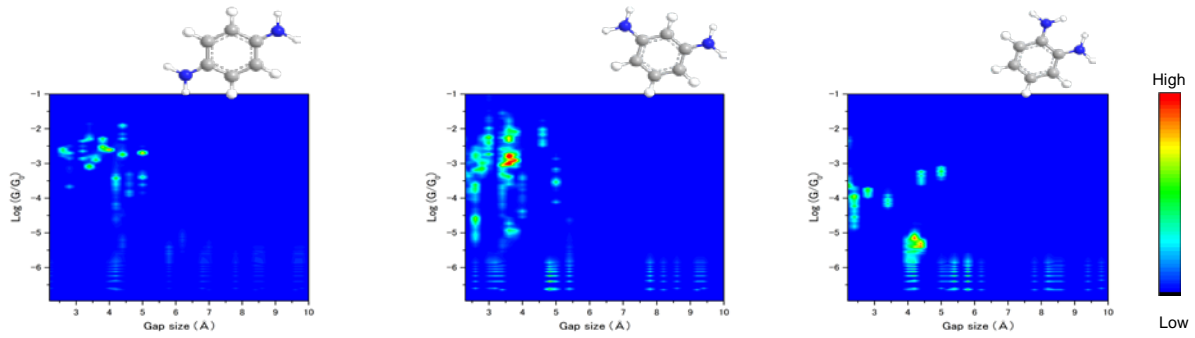


図 2 PDA 異性体の電気伝導度計測結果 (電極ギャップサイズ(Å) vs 電気伝導度(log(G)))
左から順にパラ、メタ、オルト位に置換基を持つ PDA 1 μ M 水溶液の計測結果

【考察】

この結果を PDA 分子の形状と Au 電極間距離、分子-電極の接合状態から考察する。

一般的に PDA 分子は両端の電極とアミノ基がそれぞれ接合することによって電気伝導が計測される。PDA のアミノ基間の距離はそれぞれ 2.86 Å(オルト)、4.96 Å(メタ)、5.72 Å(パラ)であり、電極ギャップがこれらよりも短い場所では文献値に近い電気伝導度が検出されている(図 3a,p-PDA の文献値 $6.4 \times 10^{-3} G_0$ ^{※1})。

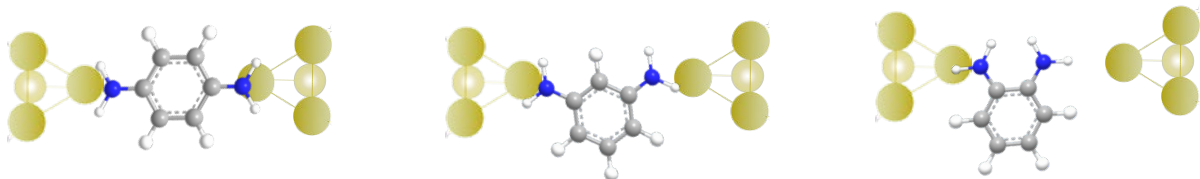


図 3a Au 電極先端と PDA 分子の接合図 (同一ギャップサイズでの PDA 異性体の接合状態)

一方で o-PDA の分布では 3 Å以上の電極間距離でも電気伝導度が計測されている。この両端が Au-NH₂ 接合の場合より値が低い電気伝導度は電極との接合状態が異なると考えられる。アミノ基から o-PDA の C 元素までの距離は最長で 4.25 Åあり、Au-NH₂ 接合よりも弱い接合を片側の電極で起こしていると予測できる(図 3b)。

同一ギャップ距離での分布が広い m-PDA の接合は以上の結果を踏まえると両側、片側の Au-NH₂ 接合がどちらも起こり得ることが示唆される。

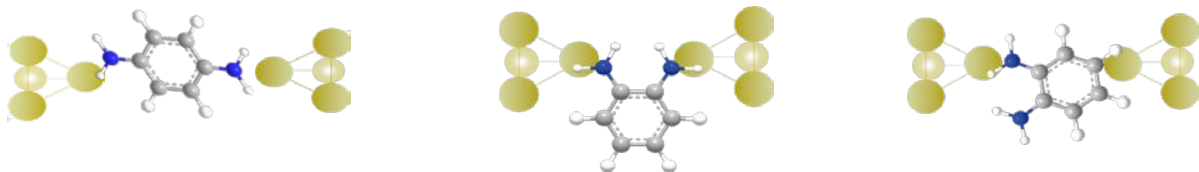


図 3b Au 電極先端と PDA 分子の接合図 (官能基の位置による接合状態の変化)

以上のことから MCBJ を用いた単分子計測ではナノレベルの電極間距離の変化や分子レベルでの構造の相違から、検出される電気伝導度の大きさに変化が分子由来の表れることが分かった。

※1…L. Venkataraman et al., Nature, 24, 905 (2006)

アンサンブル分光と単一分子分光による D- π -A- π -D 四重極子色素の発光挙動に対する固体環境効果の解明

(立教大院理^{*}, 静岡大院理^{**}) ○水上 俊成^{*}, 高倉 泰^{*}, 井上 翔太^{**}, 小林 健二^{**}, 三井 正明^{*}

Rigid environmental effects on fluorescence behaviors of D- π -A- π -D quadrupolar dyes revealed by ensemble and single-molecule spectroscopy

(Rikkyo Univ.^{*}, Shizuoka Univ.^{**}) ○Toshinari Mizukami^{*}, Yasushi Takakura^{*}, Shouta Inoue^{**},

Kenji Kobayashi^{**}, Masaaki Mitsui^{*}

【序】分子内に複数の電荷のドナーとアクセプターを持つ多重極子色素は、溶液中で優れた2光子吸収特性や顕著な発光ソルバトクロミズムを示し、そのユニークな励起状態挙動が注目を集めている。これらの特性は励起状態における分子構造の対称性の低下とそれに伴う励起状態の局在化に起因すると考えられているが、色素を材料として用いる際の固体環境では、構造緩和は大きく制限されるため、溶液中とは異なる発光挙動を示す可能性がある。我々は、*p*-(*p*-ジオクチルアミノスチリル)フェニルエチニル基をドナーとした D- π -D 四重極子色素である SB2 (Fig. 1a) が、固体膜中や固-固界面において、溶液中とは異なる特徴的な発光挙動を示すことを明らかにしてきた。本研究では、SB2 の中心部を電子受容性 (A) の高いジケトピロロピロール誘導体に置き換えた、D- π -A- π -D 色素である DPPT (Fig. 1b) を対象とし、溶液中におけるアンサンブル分光と高分子薄膜中およびガラス-高分子界面における単一分子分光から、発光挙動に対する固体環境効果を調査した。

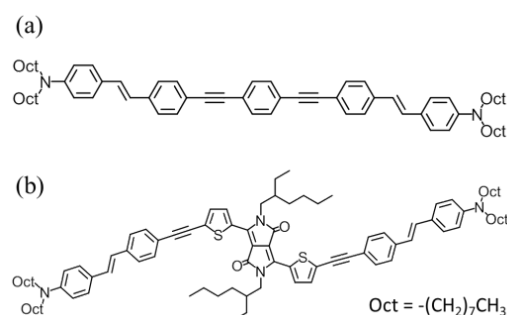


Fig. 1 Molecular structures of (a) SB2 and (b) DPPT

【実験】アンサンブル分光では、極性の異なる4つの溶媒に DPPT を溶解させ、各溶液の蛍光強度、蛍光寿命、蛍光スペクトルを測定した。単一分子分光では三つの試料を作製した。一つ目は DPPT と低極性高分子である Zeonex の混合トルエン溶液をカバーガラス上にスピコートして、DPPT が Zeonex 膜中に希薄に分散した試料基板を作成した。二つ目は、同様にして DPPT が高極性高分子であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) 膜中に分散した試料基板を作製した。三つ目は、DPPT のみをカバーガラス上に吸着させ、その上を Zeonex で被覆した試料基板を作製した。円偏光の波長 478 または 634 nm のピコ秒パルスレーザー光を励起光に用い、任意の単一分子に照射し続けることで、蛍光強度、蛍光スペクトル、蛍光寿命を測定し、それぞれの試料に対して 100 分子以上の発光挙動を評価した。

【結果と考察】アンサンブル測定の結果を Table 1 に示す。より極性の高い溶媒中において蛍光強度は減少し、THF ($\epsilon_s \sim 7.5$) 中では完全に発光しなくなった。また、蛍光寿命は次第に短くなった。さらに、多重極子色素でしばしば観測される顕著な発光ソルバトクロミズムは、この分子では観測されなかった。これらの結果は、分子構造の対称性が低下した高極性状態が無発光性であり、この状態が極性と共にエネルギー的に安定され、生成収率が增大するためと推測される。

Table 1 Fluorescence properties of DPPT in solutions

Solvent	ϵ_s	Relative intensity	Fluorescence lifetime / ns	Wavelength of the 2nd peak / nm
<i>n</i> -hexane	1.9	1	1.81	699.5
toluene	2.4	0.38	1.68	718.5
chloroform	4.8	0.047	0.49	719.3
THF	7.5	0	na	na

単一分子から得られた蛍光寿命のヒストグラムを Fig. 2 に示す。低極性である Zeonex ($\epsilon_s = 2.3$) 薄膜中では、蛍光寿命は 2 ns 前後に分布が集中し、*n*-ヘキサン中と同程度の値を示した。これは、低極性環境では液体・固体に関わらず、対称性が低下した高極性状態が安定化を受けないためだと考えられる。一方、高極性である PVDF ($\epsilon_s = 6 \sim 13$) 薄膜中とガラス表面では、極性溶媒中の挙動とは異なり、蛍光強度は減少せず、3 ns 程度の長寿命化した分子が多数観測された。また同様の現象は SB2 においても観測され、D- π -A- π -D 色素の発光特性には顕著な固体環境効果が観測されることが明らかとなった。Fig. 3 に示すように、蛍光スペクトルの第二ピークの極大波長と蛍光寿命の間には弱い負の相関が観測された。固体環境中では、多くの DPPT 分子が C_2 構造から対称性の低下した非平面ねじれ構造（実効的な π 共役系の広がりや縮小した構造）の状態に固定されており、その構造のまま光吸収・発光をしていると仮定すると、スペクトルの短波長化や蛍光寿命の増大の説明が可能となる。Fig. 2 の幅広い蛍光寿命分布は、非平面構造のねじれの程度（実効的な π 共役系の広がり）に不均一性があることを示唆していると考えられる。以上のように、D- π -A- π -D 色素の発光特性は溶液中とは大きく異なり、固体環境特有の発光特性を示すことが明らかとなった。

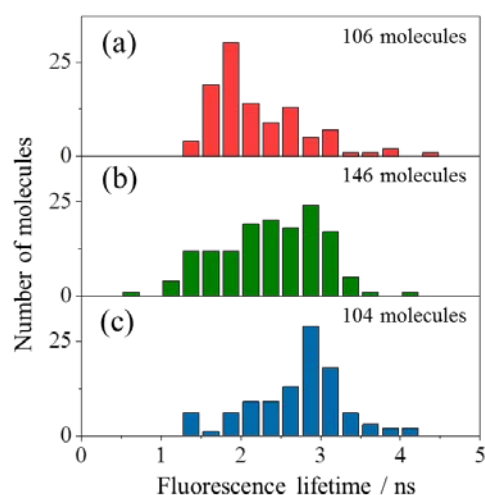


Fig. 2 Histograms of fluorescence lifetime of DPPT, embedded in (a) a Zeonex and (b) PVDF films, and (c) at a glass-Zeonex interface.

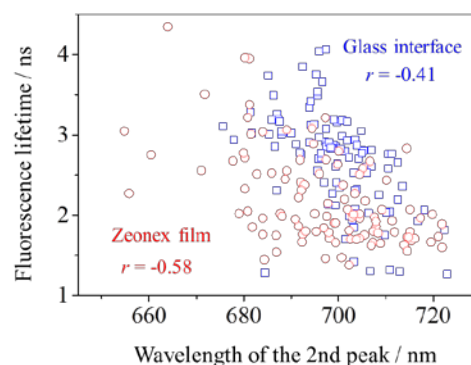


Fig. 3 Correlation between wavelength of the second peak in fluorescence spectra and fluorescence lifetime of DPPT in a Zeonex film (red circle) and at a glass-Zeonex interface (blue square).

2P064

2 光子光電子放射顕微鏡による有機分子膜界面の電子ダイナミクスのイメージング

(慶大理工¹, 慶大 KiPAS², JST-ERATO³) ○山際 可奈¹, 渋田 昌弘², 中嶋 敦^{1,2,3}

Imaging of electron dynamics at the interfaces of organic molecular layers by two-photon photoelectron emission microscopy

(Keio Univ.¹, Keio KiPAS², JST-ERATO³) ○Kana Yamagiwa¹, Masahiro Shibuta², and Atsushi Nakajima^{1,2,3}

【序】近年、光とプラズモンの結合状態である表面プラズモンポラリトン(SPP)を利用したエレクトロニクス・フォトニクス関連の研究が注目を集めている。とりわけ金属-誘電体界面を伝搬する SPP(伝搬型 SPP)は比較的広い波長の光を効率よく素子に閉じ込められるため、有機光電変換素子の高効率化などが期待できる。一方、有機分子薄膜が金属表面に形成されると、膜の誘電率(ϵ)に応じて伝搬型 SPP の特性は変調を受ける。比較的厚い(>数 10 nm)有機薄膜に対しては、その SPP 特性は Drude モデルを基礎とした電磁波解析で記述できるものの、単分子層(~1 nm)レベルの薄い分子膜では、金属表面における吸着配向や、金属表面原子との化学的相互作用などを考慮する必要があるため、その SPP 特性の理解が十分になされていない。そこで本研究では、2 光子光電子顕微鏡(2P-PEEM)¹を用いて、Au(111)上のアルカンチオール自己組織化単分子膜(SAM)を対象に、伝搬型 SPP の特性の炭素鎖長依存性を観測し、有機単分子膜の形成による伝搬型 SPP の変調の様子を精密に評価した。

【実験】SAM は超高真空(UHV)中で清浄化した Au(111)基板を種々のアルキル鎖長のアルカンチオール($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ (C_n); n はアルキル鎖の炭素数)のエタノール溶液(1 mM)に 20 h 浸漬することで作成した。作成した C_n -SAM は速やかに UHV チャンバーに導入した。分子レベルで均一な SAM の形成は、表面に形成される長寿命の鏡像準位²をエネルギー選別 2P-PEEM により観測することで確認した。2P-PEEM 測定では、Ti : Sa レーザーの基本波($h\nu = 1.41$ eV, 100 fs)と第 3 高調波($h\nu = 4.23$ eV, 150 fs)とをタイミングを揃えて試料に集光した。伝搬型 SPP を反映した光電子顕微画像を得るために、1 光子過程や散乱過程により大量に放出される低速の光電子(0~0.2 eV)をエネルギー選別器により除去して 2P-PEEM を観測した。また、比較のため、水銀ランプ($h\nu = \sim 6$ eV)を用いた通常の(1P-) PEEM も併せて測定した。

【結果と考察】Fig. 1 に C_6 -SAM で得られた 2P-PEEM 像(右)と、同じ領域の 1P-PEEM 像(左)を示した。1P-PEEM では主に表面の幾何学的な凹凸を反映したコントラストが得られるのに対して、2P-PEEM では 1P-PEEM で見られる縦方向に入った欠陥(傷)から、光の入射方向に沿った縞状の明瞭なコントラストが観測された。この縞は、欠陥部位において基本波でプラズモンの結合によって生成した伝搬型 SPP と、残りの基本波による分極の干渉ビートである。¹ なお、同時に入射し

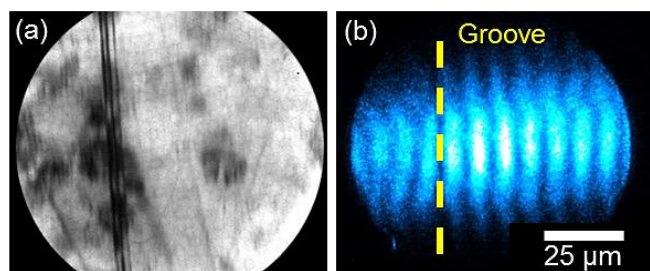


Fig. 1. C_6 -SAMの1P-(左)および2P-(右) PEEM像

ている第3高調波は、この表面分極の空間分布を光電子として真空中に取り出す役割をしている。この結果から、 C_n -SAMにおいて、その界面の伝搬型 SPP を反映した 2P-PEEM が観測可能であることがわかった。解析の結果、干渉ビートの間隔(λ_{beat})は $7.52 \pm 0.07 \mu\text{m}$ であり、清浄な金基板 ($7.99 \pm 0.05 \mu\text{m}$) の場合に比べて小さくなった。このことは、単分子膜の形成により SPP の波数分散が、真空中の伝搬光の分散関係 ($k=\omega/c$; ライトライン) からより大きく外れることで、光の波数との差が増大した結果であると理解できる。さらに、 λ_{beat} を C_n -SAM のアルキル鎖の長さを $n=10, 16$ と変えて測定すると、系統的な変化を示した (Fig. 2 および Table 1)。一般に、誘電体膜による伝搬型 SPP の変調は Kretschmann の式³を用いて表現できる。また、 C_n -SAM のアルキル鎖部分の膜厚は、アルキル鎖の長さ、その傾き ($\sim 30^\circ$)⁴ から見積もられるので、これらをもとに SAM の ϵ_{eff} を見積もると、直鎖アルカンで知られている値 ($\epsilon = 1.5 \sim 2.5$)⁵ とは大きく異なる値 ($\epsilon_{eff} > 100$) となった (Table 1)。逆に、 $\epsilon = 2.5$ の値を用いて λ_{beat} の間隔を計算すると $n \sim 18$ 程度の SAM でも、清浄な金基板で得られる値とほとんど同じである (Fig. 2 点線)。この結果は、 C_n -SAM の形成による 1 nm 程度のアルキル鎖の層に対する SPP 特性は、単分子層の厚みの均一な誘電体としての扱いでは記述できないことを示している。

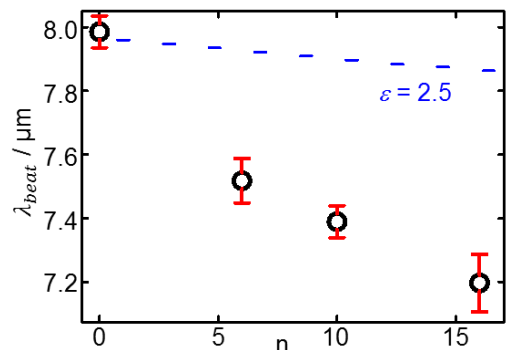


Fig. 2. λ_{beat} のアルキル鎖長依存性。上軸はアルキル鎖層の膜厚。(点線) $\epsilon = 2.5$ としたときの λ_{beat} の計算値

λ_{beat} の解析から C_n -SAM の ϵ_{eff} が非常に大きな値になることは、膜界面の金-硫黄の化学結合に起因する電子状態がアルキル鎖側に空間的に拡がることで、実質的に ϵ の大きい層が分子吸着界面に形成されていることを示唆している。このことから、 C_n -SAM は極めて優れた (ϵ の大きい) 単分子膜キャパシタとしての可能性を有していると考えられる。また、Table 1 に示すように、 $n=6$ よりも鎖長が長くなると、 ϵ_{eff} が低下する程度が小さくなることから、 ϵ の極めて大きな層の厚さは有限であり、ある程度の以上の鎖長になると、アルキル鎖の層としての ϵ を示すと考えられる。

C_n	$\lambda_{beat} / \mu\text{m}$	$h / \text{\AA}$	ϵ_{eff}
0	7.99 ± 0.05	-	-
6	7.52 ± 0.07	9.50	138
10	7.39 ± 0.05	13.8	120
16	7.20 ± 0.09	20.4	108

Table 1. λ_{beat} , アルキル鎖の膜厚 (h), Kretschmann の式と λ_{beat} , h をもとに求めた ϵ_{eff}

実際、 $n < 10$ の SAM では真空側に光電荷分離した励起電子の寿命が急激に短くなること²や、炭素数の少ない SAM ($n < 3$) では金属-硫黄界面の電子状態がアルキル鎖側にもしみ出していること⁶が知られており、本研究で得られた結果と矛盾しない。

以上のように、2P-PEEM を用いることによって、有機単分子薄膜の伝搬型 SPP を精密に評価するとともに、 C_n -SAM が化学的に金属基板と接合していることを反映した SPP 特性を見い出すことに成功した。

文献

1. M. Shibuta, T. Eguchi, and A. Nakajima, *Plasmonics* 8, 1411 (2013).
2. M. Shibuta, N. Hirata, R. Matsui, M. Nakaya, T. Eguchi, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* 119, 22945 (2015).
3. E. Kretschmann, *Z. Physik* 241, 313 (1971).
4. J. C. Love *et al.* *Chem. Rev.* 105, 1103 (2005).
5. A.D. Sen, V. G. Anicich, and T. Arakelian, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25, 516 (1992).
6. S. Masuda, Y. Koide, M. Aoki, and Y. Morikawa, *J. Phys. Chem. C* 111, 11747 (2007).

近接低アスペクトナノポアのイオン電流評価と数値解析

(大阪大学産業科学研究所)○横田 一道、Lee Steven、筒井 真楠、谷口 正輝、川合 知二

Evaluation and Numerical Analysis of Ionic Current through Adjacent Low-aspect Nanopores

(The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University)

○Kazumichi Yokota, Steven Lee, Makusu Tsutsui, Masateru Taniguchi, Tomoji Kawai

【序】人やモノの行来が増大する現代社会において、検疫による安全性確保や、パンデミック防止のための早期感染症診断は益々重要になっており、その場で誰もが実施可能な、簡便、迅速かつ低コストの微生物検査手法が求められている。溶液中微粒子について一粒子分解能での計測が可能なナノポアデバイスは、上記の要請を満たす検査手法として有望と考えられる。

固体ナノポアデバイスの概略図を図1に示す。デバイスは検体に応じて設計した細孔(ナノポア)を絶縁膜(メンブレン)中に形成する事によって作製し、その上下を電解質溶液で満たす。粒子の検出はポアを介したイオン電流を検出する事によって行い、電解質溶液中に分散された検体がナノポアに入る事によって、ポアを通じた電解質イオン電流が阻害されるため、そのイオン電流減少量(ΔR_{pore})から粒子の通過や通過粒子のサイズなどが計測可能となる。通過粒子の微細構造を高分解能で計測するためには、ポア深さ(絶縁膜厚さ)を薄くする必要があり、我々はポア径に対してポア深さの小さな低アスペクトポアに特に注目して研究を進めている。

ナノポアデバイスを検疫や診断の実地で使用していくためには、計測の効率性やデバイスの堅牢性を高めていく必要があり、本発表では冗長性を高める事を目的としたポアの並列化を行った。更に、ポア間の電氣的な干渉効果について、イオン電流のポア間距離依存性を評価するとともに、有限要素法による数値解析シミュレーションを行った。

【実験】メンブレンには厚さ 50nm の Si_3N_4 を用い、これに半径 (r_{pore})600nm の 2 つのポアを 200nm から 1000nm のポア間距離 (d_{pore})で作製した。電解質溶液には 10 倍希釈したリン酸生理緩衝液(Phosphate Buffered Saline, PBS)を用い、メンブレンを挟んだ電解質溶液に Ag/AgCl 電極を用いて 100mV の電圧を印加し、イオン電流計測を行った。

冗長性の確認には、 $r_{\text{pore}} = 500\text{nm}$ 、 $d_{\text{pore}} = 2000\text{nm}$ のポアを用い、直径 780nm のカルボン酸修飾ポリスチレン粒子を 10 倍希釈 PBS 中に分散させて計測を行った。

【有限要素法】電流の収束条件下($\nabla j = 0$)、Nernst-Plank 方程式と連立させシミュレーションを行った。

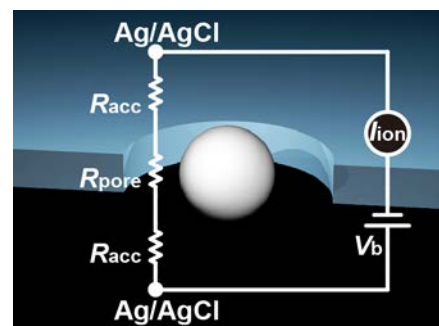


図 1. ナノポアデバイスおよびナノポア測定の概略図

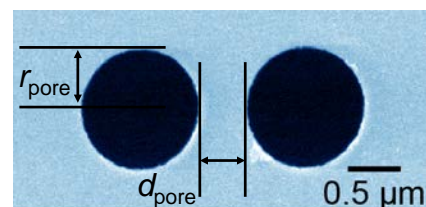


図 2. 作製したナノポアデバイスの SEM 像

電流は電子(j_e)およびイオン(j_i)による輸送それぞれについて、

$$j = j_e + j_i = -(\rho_w^{-1} + F \sum_i z_i^2 u_i c_i) \nabla V - F \sum_i (z_i^2 D_i \nabla c_i - z_i c_i)$$

となる。ここで ρ_w は溶媒(水)の抵抗率 1.818×10^5 (Ωm)であり、 F はファラデー定数、 z_i 、 u_i 、 c_i はそれぞれイオン種 i の価数、移動度、濃度である。本シミュレーションでは、PBS の主成分である Na^+ イオンと Cl^- イオンについて、それぞれ $+1$ 、 $5.194 \times 10^{-8} (\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ と -1 、 $7.912 \times 10^{-8} (\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ を用いた。また D_i は拡散係数であり $D_i = u_i k_B T / e$ の関係によって表される。ここで k_B 、 e はそれぞれボルツマン定数、素電荷である。また、Nernst-Planck 方程式は

$$\nabla(-D_i \nabla c_i - z_i u_i F c_i \nabla V) + U \nabla c_i = 0$$

であり、溶媒の速度 U は、電気泳動力と粘性抵抗のつり合い $\nu \nabla U = -e N_A \sum_i (z_i c_i) \nabla V$ から求めた。ここで ν は水の動粘性計数、 N_A はアボガドロ数である。

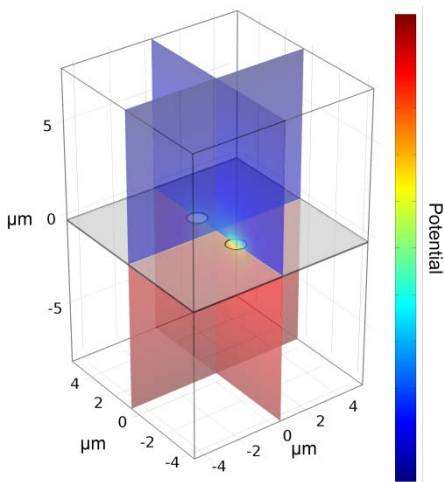


図 3. モデル構造および電位分布のシミュレーション結果

【結果と考察】イオン電流値のポア間距離依存性については、実験、計算ともにポア間距離が近づくにつれ電流値が減少する傾向が見られた。

電場のシミュレーション結果では、ポア間の電場強度を互いに弱めあっており、その領域はポア内ではなく電極からポアに至るアクセス抵抗に相当している。以上の結果から、近接効果による電流減少は、ポア抵抗にたいしてアクセス抵抗の影響が増大する低アスペクトポアに顕著な依存性であることが示唆された。

複数(2 個)ポアデバイスを用いて粒子計測を行った結果を図 5 に示す。イオン電流のベースラインの段階的な減少が観測された。それぞれの領域について阻害イオン電流ピークの頻度マップを作製すると、初めは 2 種類のピーク形状が見られ、続いて 1 種類に、その後ピーク無しとなった。これは 2 つのポアの逐次的な閉塞仮過程が観測されたものと解釈でき、2 種類のピーク形状は、粒子の通過軌跡の違いがアクセス抵抗を介した電流値変化に反映された結果であると考えられる。

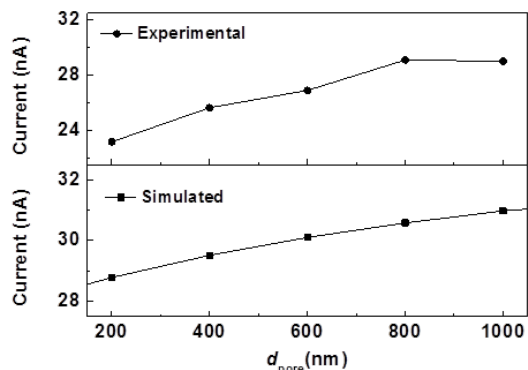


図 4. イオン電流のポア間距離依存性の実験およびシミュレーション結果

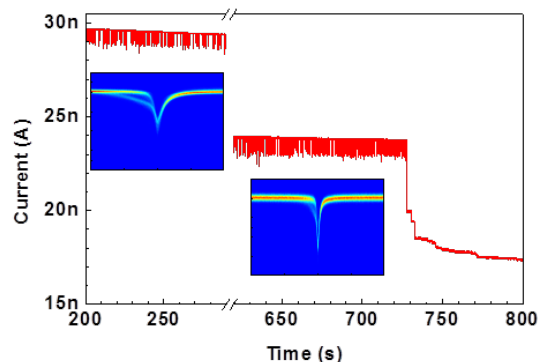


図 5 複数ナノポアデバイスを用いたイオン電流計測による粒子検出

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議により制度設計された革新的研究開発推進プログラム (ImPACT) により、科学技術振興機構を通して委託されたものです。

MIS-CELIV 法によるアセン系有機半導体の電荷注入障壁の評価

(兵庫県立大学 物質理) ○大塚理人, 角屋智史, 山田順一, 佐藤井一, 田島裕之

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

(University of Hyogo) ○Masato Otsuka, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada, 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⁽¹⁾。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⁽²⁾。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、半導体薄膜の厚さや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・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・ペンタセン界面の電荷注入障壁を評価した。

【原理・実験】 ヘキサメチルジシラザンで表面処理した酸化膜付きシリコン基板に、100 nm ペンタセン薄膜と 20-60 nm 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ペンタセン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_2 層における電圧降下 V_{SiO_2} 、ペンタセン層に印加された電圧 V_p 、注入電荷 ΔQ を求めることができる。 V_p に対し、 ΔQ 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。

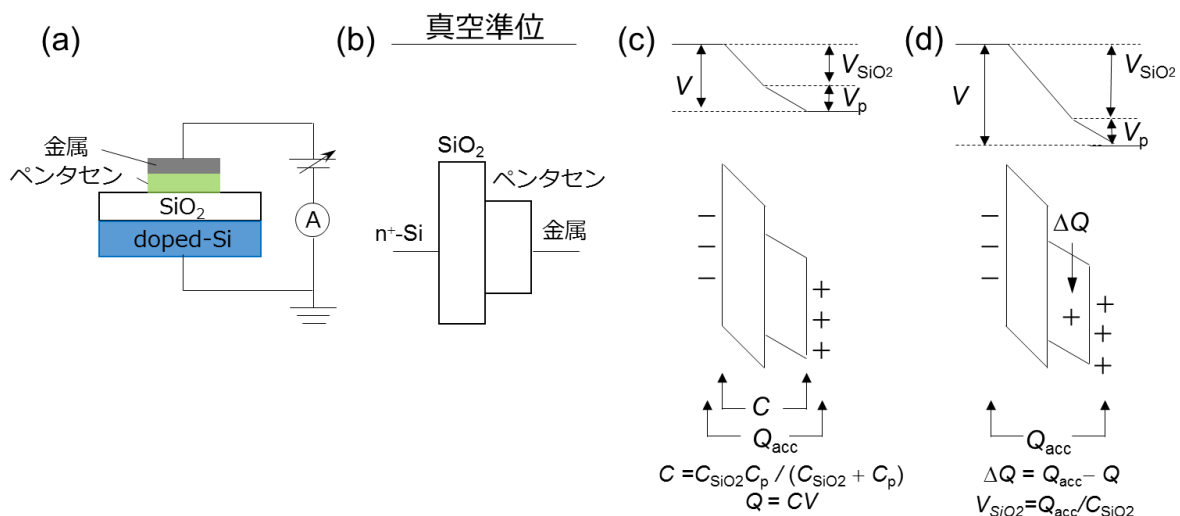


図 1. 変位電流法についての概略図 (a) 試料の構造と回路図 (b),(c),(d) 電圧印加によるキャリア注入に関する概略図

【結果と考察】 図 2(a)に印加電圧、図 2(b)(c)に金電極を用いた測定結果を示す。電圧印加パターンは ZP、PZ、ZN、NZ という 4 種類であり、ZP と PZ がホール注入（正の電圧）で ZN と NZ が電子注入（負の電圧）に対応している。印加電圧が $V = \pm 0.1 \text{ V}$ のとき、コンデンサー特有のステップ型の電流応答が観測された（図 2(b)）。 $V = \pm 5 \text{ V}$ において、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（図 2(c)）。この増加分だけ、ペンタセンにホールが注入されたことを示している。

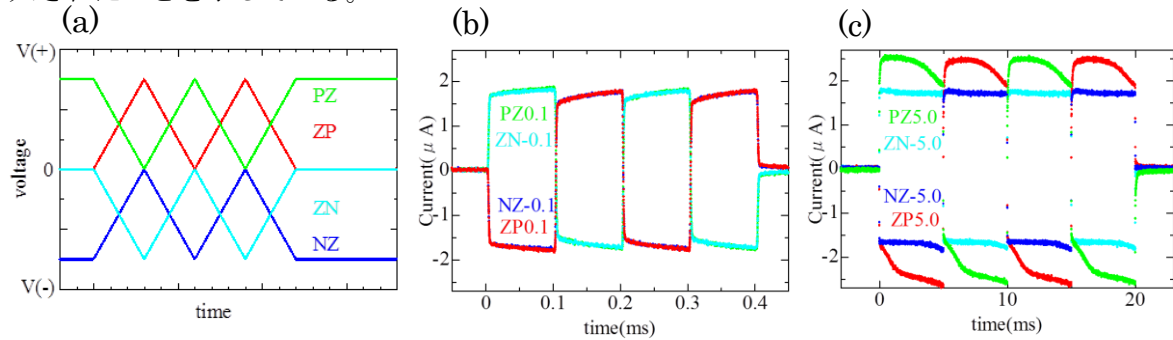


図 2. (a) 印加電圧 (b),(c)金電極を用いた印加電圧による電流応答 (b) は $\pm 0.1 \text{ V}$ 印加、(c) は $\pm 5.0 \text{ V}$ 印加

電荷注入障壁を詳細に見積もるため、実際にペンタセン薄膜に印加された電圧 V_p と注入された電荷量 ΔQ をプロットしたグラフが図 3 である。PZ と ZP のどちらも 0.2 V 付近から電荷が注入されている。これより、金電極からペンタセンへのホール注入障壁は 0.2 eV と見積もれる。この値は光電子分光で評価したペンタセン・金電極界面におけるエネルギーシフトとほぼ一致している (3)。また、PZ と ZP の異なる電圧スイープによる変化もないのでトラップの少ないきれいな接合を形成していると考えられる。一方、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、電子トラップの影響が大きいと考えられる。銀電極を用いた場合は、PZ のグラフの立ち上がりからホール注入障壁は約 0.7 eV と見積もれる（図 3(b)）。PZ と ZP のグラフにおいて電圧スイープに依存して非対称なグラフとなっているが、これはショットキー接合形成によるトンネルキャリア注入のためと解釈できる。

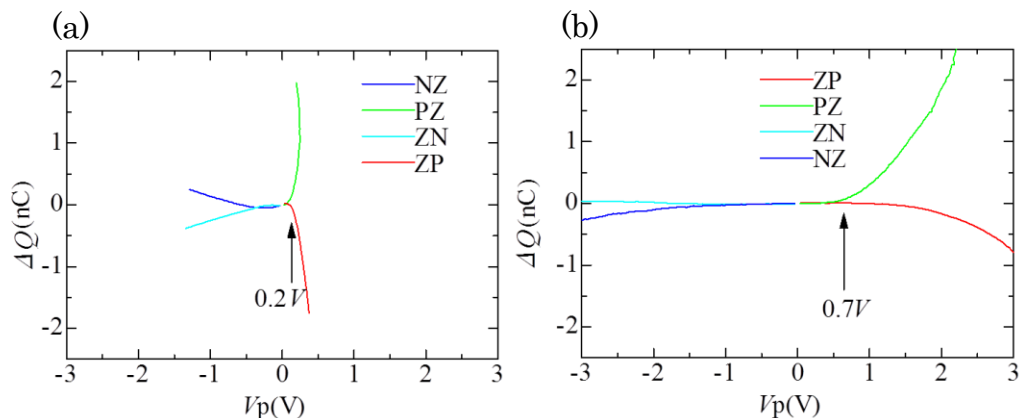


図 3.有機層にかかる実効電圧 V_p と注入された電気量 ΔQ をプロットしたグラフ (a) 金電極 (b) 銀電極

【文献】 (1) H. Ishii et al. *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999). (2) H. Tajima et al. *Org. Electron.* **34**, 193 (2016). (3) N. J. Watkins et al. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4384 (2002).

2P067

時間分解 EPR 法による二分子膜界面における ビタミン C の抗酸化反応機構とスピンドイナミクス

(神戸大院理¹, 東工大院理工², 静岡大院理³) ○江間文俊¹, 付哲斌², 村井久雄³

Time-resolved EPR study on the spin dynamics of the radical species generated in the antioxidant reaction of ascorbic acid at bilayer membrane interface

(Kobe Univ.¹, Tokyo Tech.², Shizuoka Univ.³) ○Fumitoshi Ema¹, Zhebin Fu², Hisao Murai³

【序論】 サプリメントやアンチエイジングの観点から、様々な物質の抗酸化能が大きく注目されている。特に、ビタミン C として知られるアスコルビン酸は高い抗酸化能を示すことが知られている。生体内における抗酸化反応の多くは膜界面で起きていると考えられ、ミセルや逆ミセルを単純な生体膜モデルとして用いた研究が行われてきた。そして、膜界面における抗酸化物質の反応性が反応場の大きさや pH に依存することが示された[1-3]。しかしながら、生体二分子膜界面における反応機構や常磁性種のダイナミクスに関しては、完全には理解されていない[3]。

生体膜はタンパク質や脂質から構成されており、主要成分はリン脂質である。また、リポソームはリン脂質分子が自己集合することにより形成される脂質二分子膜である。そのため、リポソームは実際の生体二分子膜に最も近いモデルとして用いられている。アントラキノン(AQ)誘導体は、光還元反応の前駆体として、時間分解 EPR (TR-EPR)法を利用した研究に数多く利用されている。

本研究では、生体二分子膜界面における抗酸化反応のダイナミクスを調べるため、リポソームを二分子膜モデルとして用いた。TR-EPR 法を用いることにより、二分子膜界面における AQ 誘導体とアスコルビン酸の光還元反応をリアルタイムで観測した。観測された異常スピン分極(CIDEP)スペクトルの線形や生成したラジカル種の緩和過程の解析を行った。そして、初期反応で生成したラジカル種の二分子膜界面におけるダイナミクスを明らかにし、さらに、生成ラジカルが関与した抗酸化反応に対するスピンドイナミクスの影響を考察した。

【実験】 アントラキノン-2,6-ジスルホン酸二ナトリウム(AQDS)およびアスコルビン酸ナトリウム(AscHNa)をカチオン性ジドデシルジメチルアンモニウムブロミド(DDAB)のリポソーム溶液に溶解させて、試料溶液とした。X-バンド TR-EPR 測定は、JEOL JES-FE2XG を用いて、磁場変調をかけずに室温で行った。試料溶液は、窒素ガスバブリングにより脱酸素し、光路長 0.3 mm の石英製フラットセルを用いて流動法により測定した。Nd:YAG レーザー(Continuum, Minilite)によるナノ秒パルス光($\lambda=355$ nm, 10 Hz)を励起光に用いた。比較のため、アニオン性ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)およびカチオン性ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド(DTAB)のミセル溶液系と界面活性剤を含まない水溶液系でも実験を行った。

【結果と考察】 図1はカチオン性のDDABリポソーム溶液系のTR-EPRスペクトルを示す。低磁場側に観測されたマイクロ波の放出(Em.)を示す2本の強いピークはアスコルビン酸モノアニオンラジカル($\text{Asc}^{\bullet-}$)に帰属された。また、中央から高磁場側に観測された複数の分裂ピークはアントラキノン-2,6-ジスルホン酸のセミキノンジアニオンラジカル($\text{AQDSH}^{\bullet 2-}$)に帰属された。このCIDEPスペクトルは、全放出型の電子スピン分極を示す三重項機構(TM)の寄与によって説明することができる。このことは、反応前駆体である励起三重項 $^3\text{AQDS}^{2-*}$ のスピン分極が、生成ラジカルにそのまま引き継がれたことを示している。また、DDABリポソームの界面付近は、正電荷により OH^- が近づきやすいため、塩基性を示していると考えられる。そのため界面付近では、アスコルビン酸が $\text{pK}_{a1} < 4.2$ よりモノアニオン(AscH^-)として存在していると考えられる。したがって、 $^3\text{AQDS}^{2-*}$ のスピン緩和が起こる前に、 AscH^- からの水素引き抜き反応が起きたと結論付けられる。また、ラジカル対機構(RPM)の寄与がほとんど現れていないことは、生成した各アニオンラジカルがカチオン性の二分子膜界面に束縛されており、拡散が制限されていることを示唆している。図2はDDABリポソーム溶液系で観測されたTR-EPRスペクトルの信号強度の時間変化を示す。これより、 $\text{AQDSH}^{\bullet 2-}$ に由来する信号の減衰速度が、 $\text{Asc}^{\bullet-}$ に由来する信号の減衰速度よりも明らかに遅いことが分かる。この結果は、スピン緩和時間が $\text{Asc}^{\bullet-}$ よりも $\text{AQDSH}^{\bullet 2-}$ の方が長いことを示している。 $\text{Asc}^{\bullet-}$ のスピン緩和時間を求めたところ、スピン-格子緩和時間(T_1)は $1.6 \mu\text{s}$ であり、これは、得られたスピン-スピン緩和時間(T_2)よりも一桁大きな値となっている。当日の発表では、スピン緩和時間の解析結果と二分子膜界面におけるスピンドイナミクスについて、抗酸化反応に対する影響やミセル溶液系で得られた結果も含めて議論する。

【謝辞】 小堀康博教授(神戸大)・三浦智明助教(新潟大)に深く感謝いたします。

【参考文献】 [1] Ohara, K.; Watanabe, R.; Mizuta, Y.; Nagaoka, Y.; Mukai, K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11527-11533. [2] Ohara, K.; Hashimoto, Y.; Hamada, C.; Nagaoka, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, *200*, 239-245. [3] Xu, X.; Shi, L.; Liu, Y.; Ji, X-H.; Cui, Z-F. *Chi. J. Chem. Phys.* **2011**, *24*, 150-154.

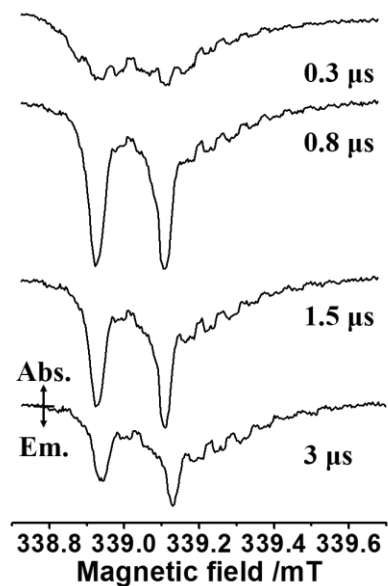


図1. AQDSとAscHNaを含むDDABリポソーム溶液のTR-EPRスペクトル。

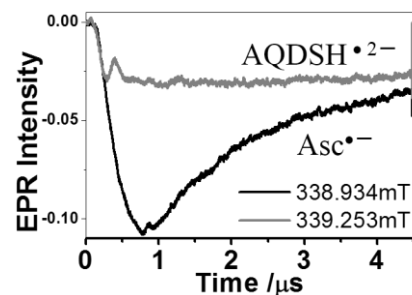


図2. TR-EPRスペクトルの信号強度の時間変化。

2P068

成膜条件の検討による硫酸化フラーレンLB膜の構造・機能制御

(¹分子研、²総研大、³愛知教育大)

○片柳英樹^{1,2}、川崎裕介³、水野雄太³、日野和之³、三浦浩治³

Fabrication and characterization of well-defined LB films of sulfonated fullerenes

(¹Inst. Mol. Sci., ²SOKENDAI, ³Aichi Univ. of Edu.)

○Hideki Katayanagi^{1,2}, Yusuke Kawasaki³, Yuta Mizuno³, Kazuyuki Hino³, Kouji Miura³

【序】 フラーレンを基板に1層から数層堆積させた薄膜は、電子デバイスとしての利用をはじめ、潤滑性能等の力学的特徴を生かした応用等も含む、多彩な用途での利用が検討されている。しかしフラーレンは成膜の際に凝集しやすく、またその整列・配向の制御も困難であり、品質の安定性の確保や、性能発現機構の詳細な検討は不十分であった。本研究では、両親媒性のフラーレン誘導体である「硫酸化フラーレン」を合成し[1]、この分子が気液界面に単分子膜を形成する性質を利用して、Langmuir-Blodgett(LB)法により、ガラス基板上に硫酸化フラーレンが規則的に配列した薄膜を作成することを試みた[2]。これまでに、ガラス及びITO基板に硫酸化フラーレンLB膜を作成して、膜の性状観察およびサイクリックボルタンメトリ(CV)測定を行った。しかし膜上に試料の析出が見られ、均一な膜を得ることができなかった。CV測定結果も不均一な膜の構造を示唆していた。

そこで今回は、成膜条件を検討して均一な膜の作成を試み、再度CV測定を行った。また成膜時に観測される累積率に着目することにより、膜の配向特性を推察した。さらに、新たに混合試料からの成膜を行うため、まず、フラーレンとステアリン酸の混合系の表面圧-面積(π -A)曲線を測定した。この系は、硫酸化フラーレンを、親水基を含むアルキル鎖部分と、フラーレン殻部分の二つに分離して、それらを混合した場合に類似している。この結果から純物質系と混合系の性能の相違について検討する。また、試料の混合により、下記のL膜上での高次構造の発現を試み、これをLB膜として基板上に転写して、構造の制御された薄膜を作成することも目指す。

【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($C_{60}NC_nOH$)を合成した。次に $C_{60}NC_nOH$ 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($C_{60}NC_nOSO_3H$)を合成した。本実験では $n=6$ (C6)を試料として用いた。

π -A曲線の測定およびLB膜の作成は、市販のラングミュアトラフを利用した。下層には20°Cの純水を用いた。トラフの水面に試料溶液を展開してLangmuir膜(L膜)を形成させ、トラフに付属するバリアを移動させてL膜の面積を変化させながら表面張力を測定することにより、その π -A曲線を測定した。成膜に際しては、L膜の表面圧を一定に保ちながら、基板を水中から大気中に、垂直に引き上げ、再び水中に降下させた。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。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 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。また、この膜を作用電極として $K_3[Fe(CN)_6]$ 水溶液系での電気化学反応について CV 測定を行った。

【結果と考察】成膜条件の検討の結果、図 1 に示すように、従来必ず生じていた境界(横軸 0.6 mm)付近の堆積による 100 nm を超えるピークの出現を防ぐことができ、試料の析出は見られなくなった。この膜を作用電極として用いた CV 測定では、酸化還元電流が観測されなくなり、ITO 面が完全に膜に覆われて、10 nm 程度の非常に薄い膜が固液界面における絶縁層として働いていることがわかった。

LB 法では、各回の基板の引き上げまたは降下ごとに、L 膜の表面積の減少分(ΔA)と基板面積(S)から累積率(r_T)を $r_T = \Delta A / S$ と定義できる。この値が 1 に近ければ、L 膜はほぼそのまま基板に転写されており、0 以下であれば、基板に転写されていないか、むしろ膜が下層に溶解するなどして、はがれていると推察できる。実測した累積率を図 2 に示す。基板の引き上げ時(親水基が基板側)に 1 に近い値となり、降下時(疎水基が基板側)には 0 以下の値となった。このことから、LB 膜の各層は基板に親水基を向けて配向していると考えられる。

一方、混合系の L 膜について π -A 曲線の測定を試みた。混合系では容易にモル分率を調整できるので、これを膜の構造制御に利用できる可能性がある。フラーレンのモル分率(x_{C60})の変化に対する極限占有面積 $A_{\pi \rightarrow 0}$ の変化を図 3 に示す。広範囲の x_{C60} の領域で $A_{\pi \rightarrow 0}$ は凝集した多層膜を示唆する実線にあるが、 $x_{C60} = 0.024$ の点では単分子膜を示唆する点線の値を超えている。このモル分率以上において x_{C60} の小さな変化で膜の構造が大きく変化して凝集に至ると予想される。そこで今後この点付近の x_{C60} での成膜を試み、硫酸化フラーレンの場合と比較する。

なお、図 3 の結果から、混合系ではフラーレンの凝集を防ぐには大過剰のステアリン酸が必要であることがわかった。一方、硫酸化フラーレンはフラーレン殻とアルキル鎖の「モル分率」は 1:1 なので、遙かに高いフラーレン濃度で単分子膜を形成できる。このことから、結合された親水部が単分子膜の形成に効果的であることがわかる。

【参考文献】 [1] 日野和之 et al., 分子科学討論会 2013, 3P037. [2] 片柳英樹 et al., 分子科学討論会 2015, 3P044.

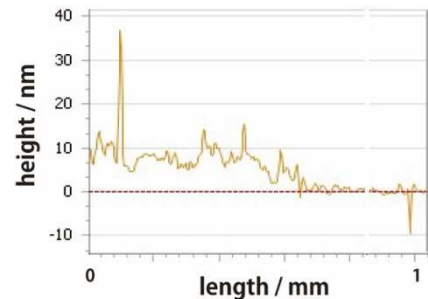


図 1 ガラス基板上的 C6 硫酸化フラーレン LB 膜についての CSI による膜厚プロファイル。0.6 mm 付近より右側は基板表面、左側は LB 膜部分の厚みを示している。

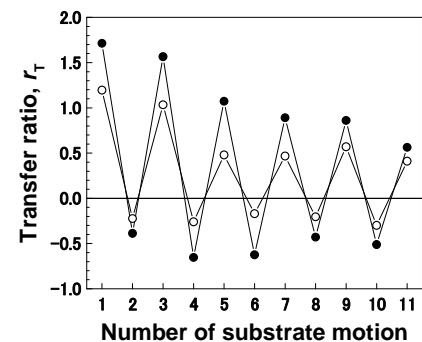


図 2 片面が ITO のガラス基板への LB 膜転写における累積率。大気中での乾燥時間を 0 分(●)および 5 分(○)としたもの。横軸の奇数番号は水中からの引き上げ、偶数番号は降下に対応する。

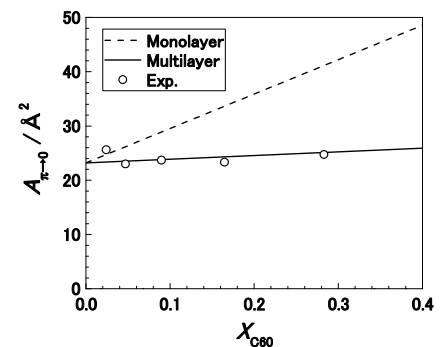


図 3 フラーレン・ステアリン酸混合系 L 膜の極限占有面積のフラーレンのモル分率依存性。実線及び破線は $x_{C60} = 0$ におけるステアリン酸単分子膜の $A_{\pi \rightarrow 0} = 23.2 \text{ \AA}^2$ と、 $x_{C60} = 1$ におけるフラーレン単分子膜($A_{\pi \rightarrow 0} = 86.6 \text{ \AA}^2$: 破線)およびフラーレン多層膜($A_{\pi \rightarrow 0} \sim 30 \text{ \AA}^2$: 実線)の値を結んでいる。

分子薄膜の in situ FET 測定

(¹名古屋大院・理、²ウィンザー大学) ○江口 敬太郎¹、阿波賀 邦夫¹、Beldjoudi Yassine²、Rawson Jeremy²

In situ FET measurements for molecular thin films

(¹Nagoya Univ.・Science, ²Univ. Windsor・Chem. Biochem.) ○Keitaro Eguchi¹, Kunio Awaga¹, Beldjoudi Yassine², Rawson Jeremy²

【序】電界効果トランジスタ法 (FET) は、分子単結晶や分子薄膜の電界効果移動度を測定する方法として幅広く利用されている手法のひとつである。分子薄膜の FET 測定では、大気への試料の曝露がその移動度に影響を与えることがあり、大気曝露の影響として問題視されることがある。このような、大気曝露の影響をなくす、またはその影響を調べるため、作成した分子薄膜を大気曝露することなく FET 測定を真空下で行う方法がとられ、大気曝露によるドレイン電流の減少が報告されている[1]。このような手法は、とりわけ大気下の酸素や水に対して不安定な分子薄膜において有効な手段となっている。一方で、同手法は、分子蒸着と測定を繰り返し行うことにより、移動度の膜厚依存性や accumulation および depletion 膜厚の測定手法としても用いられてきた[2]。このような利点に加え、同測定手法は pn ヘテロジャンクション型の両極性トランジスタの界面における両極性の発現過程の観測を可能とし、その機構を解明しうるものと考えられる。

本研究では、大気不安定なラジカル分子である pyrene-DTDA (図 1a) 薄膜の in-situ FET 測定および CuPc (図 1b)、F16CuPc を用いた両極性トランジスタにおける界面効果・両極性の発現過程の観測を in-situ 測定により行った。

【実験】In situ FET 測定は、高真空環境下 ($P < 1 \times 10^{-4}$ Pa)、室温にてボトムゲート・ボトムコンタクト型の Pt/SiO₂/n-Si 基板を用いて行った。すべての分子薄膜は真空蒸着により行った。pyrene-DTDA 薄膜の FET 特性は、薄膜作成後、大気曝露することなく高真空下で測定を行った。また、大気下での測定も行った。CuPc および F16CuPc によるヘテロジャンクション薄膜はそれぞれを下層部 (1 層目)、上層部 (2 層目) とした 2 タイプの試料を作成した。基板を真空装置に導入後は大気曝露することなく FET 測定を行った。測定では、1 層目作成後、ソース・ドレイン電圧を一定に保ったまま、ゲート電圧のスキンを繰り返し行うと同時に 2 層目の蒸着を行いながらソース・ドレイン間の電流値をモニターした。

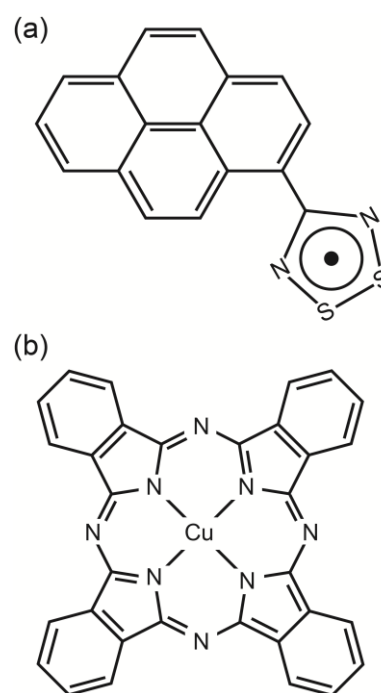


図 1. (a) pyrene-DTDA と (b) CuPc の分子構造。

【結果と考察】図2に pyrene-DTDA 薄膜 (140nm) の in-situ (●) および大気曝露後 (□) の FET 測定により得られたトランスファー特性を示す。In-situ 測定では、p チャンネルが形成されていることが分かり、飽和領域より見積もられた電界効果移動度は $9.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ であった。一方、大気曝露後真空下で測定された試料では、電界効果は確認されなかった。

図3aに F16CuPc 薄膜上に CuPc を蒸着した場合のトランスファー特性を時間 (膜厚) に対してプロットしたグラフを示す。また、図3bは任意時間のデータを抜き出したグラフである。CuPc 蒸着前の $t=200\text{s}$ では、n チャンネルの単極性の状態であることが分かる。CuPc 蒸着開始 ($t=600\text{s}$) 後、n チャンネルの電流増大が確認され、 $t=1100\text{s}$ 後に p チャンネル由来の電流が観測された。その後、CuPc の蒸着終了 ($t=2350\text{s}$) まで n チャンネル・p チャンネルの電流は単調に増加し、蒸着終了後は基板の温度低下とともにわずかに電流値の減少がみられたものの、室温においても両極性のトランスファー特性が確認された。この基板の温度低下は、CuPc 蒸着時にフィラメントからの輻射熱により温められていたことに起因しており、その最大温度は約 44°C であった。

CuPc 蒸着直後は、n チャンネルの電流値のみ増大し、その後 p チャンネルの電流が増大したことから、CuPc と F16CuPc との界面において電荷移動によるキャリア生成が起こり、電子は F16CuPc 薄膜内を流れることができる一方、正孔は F16CuPc 薄膜内を流れることはできず、CuPc 薄膜による p チャンネルが形成されるまで流れることができなかつたものと考えられる。また、飽和領域から見積もられる電子の移動度[3]は、 $t=200\text{s}$ のとき $0.0024\text{cm}^2/(\text{Vs})$ 、 $t=3500\text{s}$ では $0.016\text{cm}^2/(\text{Vs})$ であり、CuPc の蒸着による電子の電界効果移動度の大幅な向上が確認された。

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 研究拠点事業「強相関分子系の新しい有機エレクトロニクス」の支援および文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて実施された。

【参考文献】 [1] Y. Inoue, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3663, (2005). [2] M. Kiguchi, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1408, (2003). [3] Christos D. Dimitrakopoulos and Patrick R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **14**, 99, (2002).

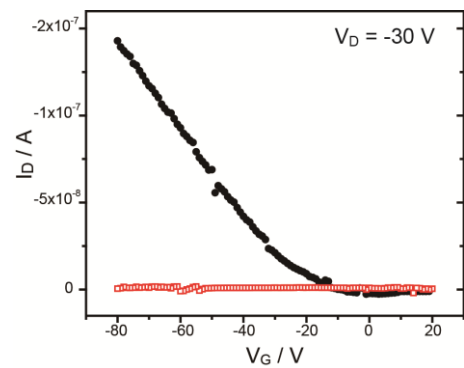


図2. In-situ (●) および大気曝露後 (□) における pyrene-DTDA 薄膜のトランスファー特性.

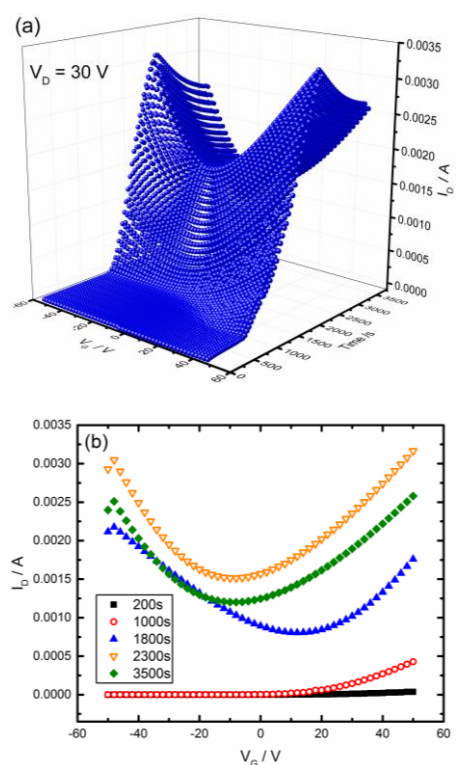


図3. (a) F16CuPc 薄膜上への CuPc 蒸着によるトランスファー特性の変化. (b) 任意時間におけるトランスファー曲線.

油水界面における電子移動反応の分子シミュレーションによる探求
(東北大院・理¹, 京大 ESICB²)

○杉林敏大¹, 王聆鑑¹, 吉川信明¹, 森田明弘^{1,2}

Research of electron transfer reaction at oil/water interface
by molecular dynamics simulation

(Graduate School of Science, Tohoku University¹, ESICB, Kyoto University²)

○Toshihiro Sugibayashi¹, Wang Lingjian¹,
Nobuaki Kikkawa¹, Akihiro Morita^{1,2}

【序】 油水界面における電子移動反応は光合成など、エネルギー変換の基礎過程の重要なモデルとなっている。1979年、Samecらはこの種の反応の最初の例として、ニトロベンゼン (NB) 中のフェロセン (Fc)、水 (W) 中のフェリシアン化物イオン ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) の間の電子移動反応を報告した[1]。2003年、大塚らがサイクリックボルタンメトリーによってこの系の反応機構が Fc^+ のイオン移動を伴う均一系電子移動反応であると主張した[2]。しかし、実験による観測では系の微視的な描像を得ることが難しい。我々はこれまで微視的な分子構造を直接得ることができる分子シミュレーション (MD) を用いた自由エネルギー面の解析により、油水界面におけるイオン輸送に関わる water finger の形成・切断の影響を明瞭に記述することに成功している[3]。そこで、我々は新たな界面系の研究対象として、Fc (oil) - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (W) 系の解析を自由エネルギー面の解析により行った。

【方法】 溶液内電子移動反応は、図1のようなスキームで捉えることができる。すなわち、① 溶質分子が接近する過程、② 溶質分子間の電子移動、③ 電子移動により生じた生成物 (電荷が変化した溶質分子) が離散していく過程の3つに分けて溶液内電子移動反応を理解することができる。溶液内電子移動反応の肝である② 電子移動過程では溶質分子の溶媒和が重要であり、反応座標理論ではこの溶媒構造の変化を記述する座標を、始状態のポテンシャルエネルギー V_i と終状態のポテンシャルエネルギー V_f の差として定義する ($X = V_i - V_f$) [4]。通常の MD 計算ではエネルギー差を反応座標とする自由エネルギー面を計算するのは難しい。本研究では X を反応座標とする自由エネルギー面をアンブレラサンプリング法によって計算するためのプログラムを新たに開発した。これにより、電子移動前後の自由エネルギー面の交点から② 電子移動過程の活性化自由エネルギー ΔG_2 を計算することができる。ま

た、① 接近過程の自由エネルギー面は溶質分子を運ぶ仕事として計算できるため、① 接近過程の活性化自由エネルギー ΔG_1 も求めることができる。この2つの過程の活性化自由エネルギーは、電子移動がどの位置で起こるかによって決まる。すなわち、溶質分子の相対配置に依存する。本研究では① 接近過程と② 電子移動過程の活性化自由エネルギーを溶質分子の界面からの距離 (z) と溶質分子間の距離 (r) の関数として求めることで、油水界面が電子移動反応に与えている影響や、実際に電子移動が起こる溶質分子の配置の特定を試みた (図2 参照)。

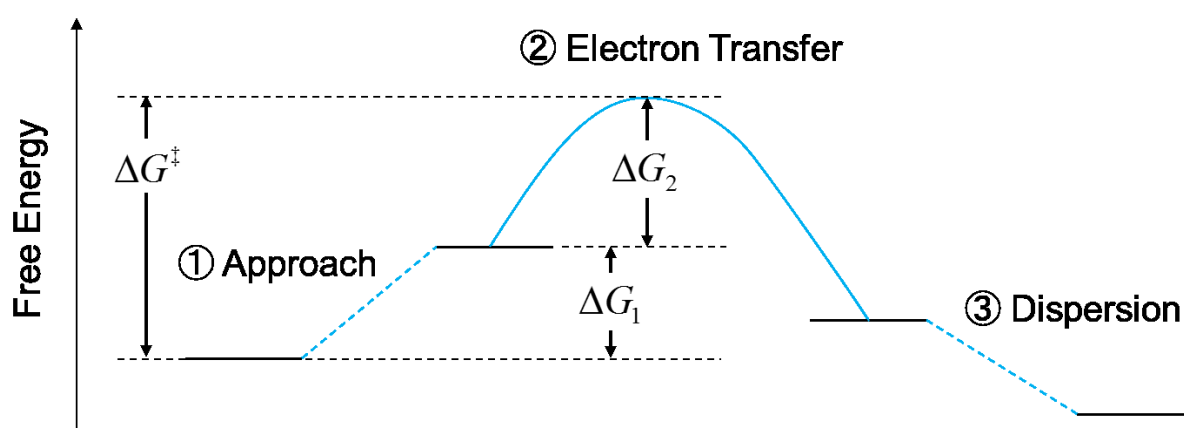


図1. 溶液内電子移動反応の全過程。 ΔG_1 と ΔG_2 は溶質分子の相対配置 (図2) に依存する。

【結果】 現在、計算を進めており、界面電子移動の自由エネルギー面および反応経路の結果については当日発表する予定である。

- [1] Z. Samec, V. Mareček, J. Weber, *J. Electroanal. Chem.* **103**, 11 (1979).
 [2] H. Hotta, S. Ichikawa, T. Sugihara, T. Osakai, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9717 (2003).
 [3] N. Kikkawa, L. Wang, A. Morita, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8022 (2015).
 [4] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993).

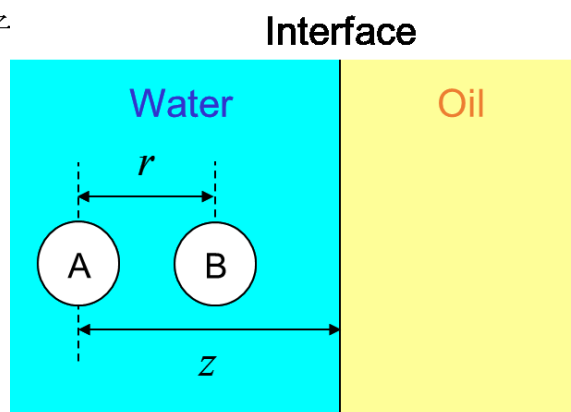


図2. 活性化自由エネルギーの溶質分子の相対配置に対する依存性の記述 (A= $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, B=Fc)

2P071

電極界面での酸化還元反応を扱うための理論的手法の開発

(¹京大院工,²京大 ESICB) ○松三勇介¹, 中農浩史^{1,2}, 佐藤啓文^{1,2}

Development of a theoretical method to deal with redox reactions close to a polarizable electrode

(¹Kyoto Univ. , ²Kyoto Univ. ESICB) ○ Yusuke Matsumi¹, Hiroshi Nakano^{1,2}, Hirofumi Sato^{1,2}
matsumi.yusuke.44m@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】

電池内で起こる酸化還元反応は酸化還元体が電極に近づき、バルクの溶液とは大きく異なる溶媒和を受けながら電極と電子をやり取りする。本研究はその過程のエナジェティクスを QM/MM 法を用いて定量的に調べる方法の開発を行っている。まず電極界面の溶媒構造とその溶媒和による酸化還元分子の電子状態変化を調べるために、以下の理論的手法のプログラム実装と開発に取り組んだ。

[1] 金属電極表面の誘電分極の効果を考慮した溶媒構造を得るため、Petersen らによる鏡像法⁽¹⁾と Siepmann らによる方法(以下、誘起電荷法と呼ぶ)⁽²⁾を全原子分子動力学(MD)プログラムに実装した。この二つの異なる方法を用いて、それぞれ電極界面の微視的な溶媒構造を調べ、結果を比較した。

[2] 電極界面における酸化還元体の電子状態を調べるため、上記の方法と QM/MM 法を組み合わせ電子状態を決定する手法の開発に取り組んだ。ただし QM/MM 法としては溶媒構造に対して十分な統計量(>10 ns)をとることのできる平均場 QM/MM 法^{(3),(4)}を用いた。

【手法】

[1] Petersen らによる鏡像法では、電極表面に対して溶液中の原子と面対称な位置に逆符号の鏡像電荷を置き、それらと電解質との静電相互作用を考える。さらに電位差一定条件を実現するため、MD 計算の 1 ステップ毎に次のガウスの法則を元に計算される電荷を電極の 1 層目に与える。

$$q_{LE} = \sum_{i=1}^{solution} \frac{q_i z_i}{D} + \frac{\epsilon_0 A}{D} V_0, \quad q_{RE} = \sum_{i=1}^{solution} q_i \left(1 - \frac{z_i}{D}\right) - \frac{\epsilon_0 A}{D} V_0$$

q_{LE}, q_{RE} はそれぞれの電極に与える電荷, D は電極間の距離, A は電極の面積
 ϵ_0 は真空の誘電率, z_i は i 番目の原子の z 座標, V_0 は電位差

二つ目の Siepmann らの誘起電荷法では、電極原子上にガウス分布を持つ電荷を置き、MD 計算の 1 ステップ毎にその電荷を次の電位差一定条件の下で決定する。

$$V_i + \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}\xi} = V_0$$
$$V_i = \sum_a^{solution} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a \operatorname{erf}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|/\sqrt{2}\xi)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a|} + \sum_j^{electrode} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_j \operatorname{erf}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|/2\xi)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

V_i は i 番目の電極原子が受ける電位, q_i は i 番目の電極原子の電荷
 ξ はガウス分布の広がりを決めるパラメータ

電極電荷 q_i はこれらを系全体の電荷一定の条件のもとで自己無撞着に解くことによって得る。

[2] 平均場 QM/MM 法は通常の QM/MM-MD 法のように 1 ステップ毎に QM 計算を行うのではなく、MM 計算で得られた静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均を QM 計算に取り入れる手法である。

酸化還元体の電子状態を決定する式は、次の自由エネルギー汎関数 \tilde{A} を波動関数 $\tilde{\Psi}$ について最小化することによって得る。

$$\tilde{A}[\mathbf{R}, \tilde{\Psi}] = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{R}' e^{-\beta[\langle \tilde{\Psi} | \hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \mathbf{v}_{MM} | \tilde{\Psi} \rangle + \mathcal{E}_{MM}]}$$

$$\left[\hat{H}_{QM} + \hat{\mathbf{Q}} \cdot \langle \mathbf{v}_{MM} \rangle \right] |\tilde{\Psi}\rangle = \mathcal{E}_{QM} |\tilde{\Psi}\rangle$$

\mathbf{R}, \mathbf{R}' はそれぞれ溶質、溶媒原子の座標、 $\langle \mathbf{v}_{MM} \rangle$ は溶質にかかる静電ポテンシャルのトラジェクトリー平均 \mathcal{E}_{MM} は溶質、溶媒、電極から成る系全体のエネルギー、 \mathbf{Q} は溶質の電荷分布である。

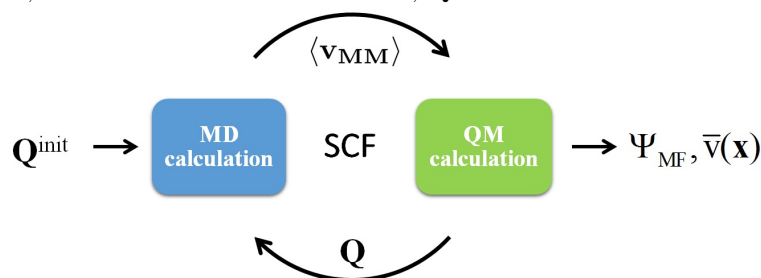


図1 平均場 QM/MM 法の概略図

【結果】

[1] 図2に純水の場合の水分子中の酸素原子と水素原子の分布を示した。水素と酸素の両方とも二つの手法では大きな違いが見られなかった。電位の変化を示した図3をみると、両者とも電極界面では水分子の配向に偏りが生じるため、電位差がない場合であっても電極界面では電位が大きく変化した。電位でも鏡像法と誘起電荷法には大きな違いは見られなかった。一方、既存の MD で過小評価されていた電極との静電相互作用を正しく取り入れることができ、両者とも電極界面での電位の変化が大きくなった。また誘起電荷法では電荷の広がりを決める ξ への依存性は小さいことが分かった。図4は電極に最も近い層の水分子の双極子モーメントの角度分布について既存の MD との差をとったグラフである。既存の MD では、配向が過小して評価されていることが示唆される。また鏡像法では誘起電荷法より水素が電極に引き寄せられるので変化が大きくなった。

[2] 平均場 QM/MM 計算の結果は当日報告する。

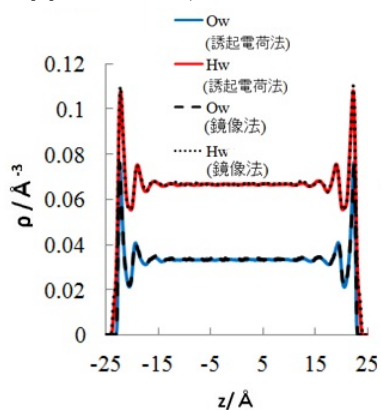


図2 水分子中の酸素原子と水素原子の分布（電極は±25 Åの位置にある）

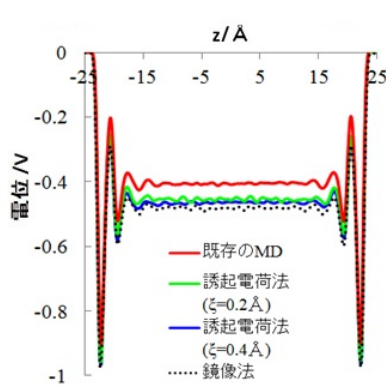


図3 電位変化

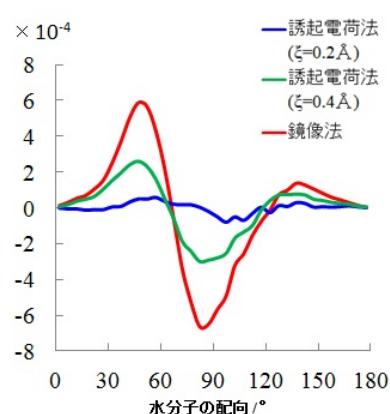


図4 水分子の双極子モーメントの角度分布（既存の MD との差をとり、電極に向く方向を0°としている）

【参考文献】

- (1) T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 244104.
- (2) H. Nakano, T. Yamamoto, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 134107.
- (3) M. K. Petersen, R. Kumar, H. S. White, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4903-4912.
- (4) J. I. Siepmann, M. Sprik, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 511-524.

2P072

極低温パルスバルブを用いたヘリウムクラスターの生成 — ヘリウムクラスターのサイズ増大による 金属クラスターイオン捕捉性の向上

(コンポン研¹、豊田工大²) 尾高 英穂¹、市橋 正彦²

Production of helium clusters using a cryogenic pulsed valve – Capture enhancement of metal cluster ions caused by larger helium clusters

(Genesis Res. Inst., Inc.¹, Toyota Tech. Inst.²) Hideho Odaka¹, Masahiko Ichihashi²

[序]

クラスターの電子構造や幾何構造を明らかにするためには、クラスターを極低温に冷却した上で行う分光測定が非常に有力な手法である。我々は汎用型パルスバルブから生成したヘリウムクラスタービームと、金属クラスターイオンビームを合流衝突させることにより、金属クラスターイオンをヘリウムクラスターに取り込んだ複合クラスターが生成することをすでに確認した。今回、ヘリウムクラスター源として極低温に対応したパルスバルブを用いることでヘリウムクラスターサイズの増大をはかり、これまでよりも高い効率で金属クラスターイオンを取り込ませることを試みた。

[実験]

実験装置の概要を図 1 に示す。コバルトクラスターイオンはレーザー蒸発法により生成し、ヘリウム気体を満たした気体室を通して並進エネルギーの分布を狭めた後に、四重極質量選別器で特定の質量のクラスターイオンを選別した。質量選別した金属クラスターイオンのビームを、四重極イオンベンダーを用いて八極子イオンガイド(衝突領域)へと導いた。一方、ヘリウムクラスターは 16 K に冷却された極低温パルスバルブからヘリウ

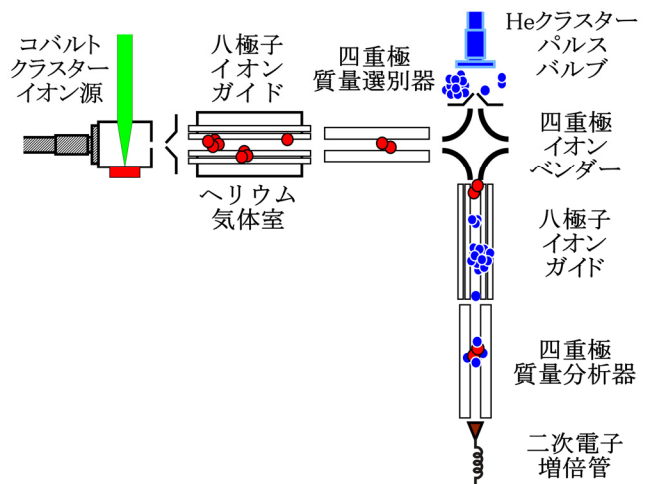


図 1 実験装置の概要図。

ム気体(純度 99.99995%以上)を押し圧 20 – 100 bar、パルス幅 25 – 40 μ s で噴出させることで生成した。ヘリウムクラスターのビームはスキマーによって切り出された後に衝突領域へ導入された。2つのビームの相対速度は衝突領域の八極子イオンガイドの直流バイアス電位によって制御した。合流衝突により生成したクラスター複合体をもう一つの四重極質量分析器で質量分析し、二次電子増倍管で検出した。

[結果と考察]

まず、ヘリウムクラスターの生成を確認するために予備実験として、押し圧 60bar、パルス幅 30 μs の条件で生成したヘリウムクラスターを電子衝撃によりイオン化し、質量スペクトル測定した。そのスペクトルを図 2 に示す。120 量体以上のクラスターイオン生成が観測されている。全イオン強度は汎用型パルスバルブを用いた場合と比較して約 3 倍であった。また、ヘリウム噴出条件からヘリウムクラスターの平均

サイズは~36400 程度と見積もられた。ヘリウムクラスターの幾何学的断面積、およびイオン強度から、極低温型パルスバルブを用いた場合にはクラスターイオン取り込みの効率が約 20 倍になると予想される。

Co_2^+ とヘリウムクラスターを 2.1 km/s の相対速度 (v_{rel}) で衝突させて得られたクラスター複合体 Co_2^+He_n の質量スペクトルを図 3 に示す。ここでは Co_2^+He_n の強度は n の増加とともに減少するが、複合体は 25 個程度までのヘリウム原子を保持していることが確認された。この質量スペクトルと、汎用型パルスバルブから生成したヘリウムクラスターと Co_2^+ を衝突させて得た質量スペクトルのピーク強度を比較した結果を図 4 に示す。

図 4 で示すようにすべてのクラスター複合体 Co_2^+He_n で相対強度が 1 を超えている。また、 n の増加に伴って相対強度もより高くなっていることから、 n がより大きい Co_2^+He_n でさらなる強度増加が起きていると推測される。 $n \leq 20$ での平均的強度増加は約 5 倍であり、ヘリウムクラスターイオンの質量スペクトルから予想された値より小さい。今後、大きい n の Co_2^+He_n を含めた質量スペクトルを測定し、取り込みの効率をより詳細に評価することを目指している。

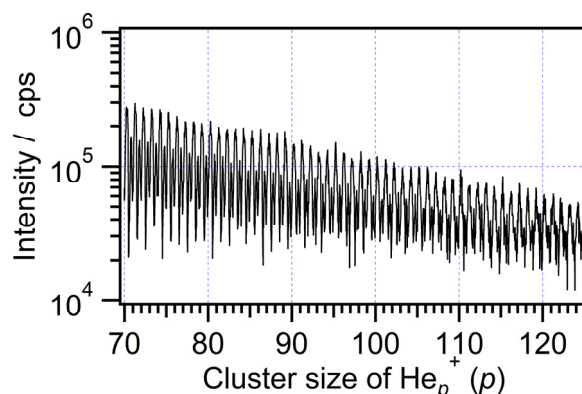


図 2 ヘリウムクラスターイオンの質量スペクトル。電子衝撃イオン化の条件は 80 eV、~500 μA 。

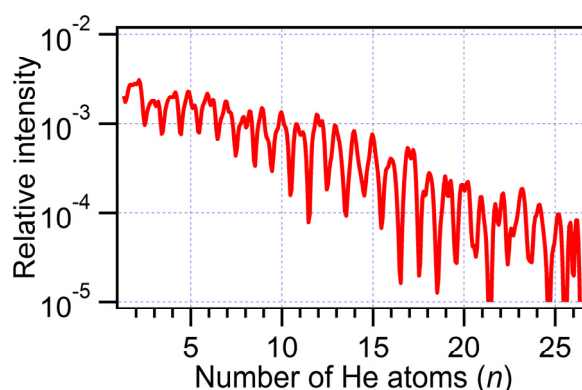


図 3 Co_2^+ とヘリウムクラスターの衝突により生成したクラスター複合体 Co_2^+He_n の質量スペクトル。縦軸は未反応の Co_2^+ に対する強度を表す。衝突時の相対速度は 2.1 km/s。

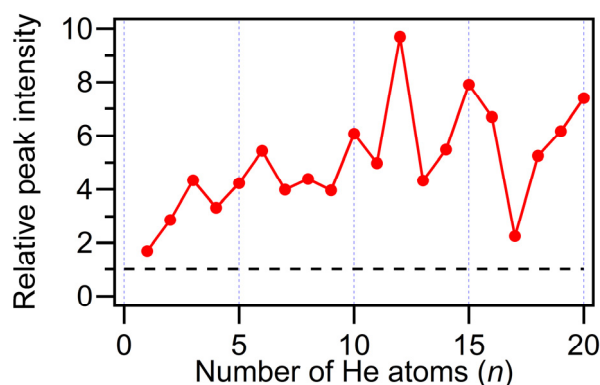


図 4 極低温型パルスバルブを用いた場合と汎用型パルスバルブを用いた場合の Co_2^+He_n の強度の比較。

昇温脱離法を用いた金-銅カチオンクラスターと酸素及び一酸化窒素との反応性の解析

(東大院・総合) ○芳之内 瑛摩, 小山 航平, 宮島 謙, 真船 文隆

Analysis of reactivity of gold-copper cation clusters with oxygen and nitric oxide by temperature-programmed desorption

(The University of Tokyo) OEima Yoshinouchi, Kohei Koyama, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】自動車排気ガス中には NO_x や CO などの有害物質が含まれるが、一方で O_2 や H_2 などの比較的無害な物質も多く含まれている。そのため、 NO_x や CO の転換率が高いが、 O_2 によって干渉されない排気ガス浄化触媒が求められている。 Cu_nO_m^+ ($n=4-19$) クラスタは加熱(室温~1000 K)によって O_2 脱離が進行し、Cu の酸化数がおおよそ+1 となる組成が生成することが知られている[1]。また、Au はバルクでは不活性だが、2, 3 nm 以下のサイズになると様々な反応の触媒として使用されている[2]。一方、多元素から成る合金クラスターは各元素同士の相互作用により単一成分とは異なる性質を持つことが期待されている。そこで本研究では Cu に Au を付加した合金クラスターを生成し、酸素及び一酸化窒素との反応性を気相昇温脱離法を用いて解析した。

【実験】真空チャンバー内の Au 金属ロッドおよび Cu 金属ロッド表面に $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ レーザーの第 2 および第 3 高調波をそれぞれ照射して金属を蒸発させ、パルスバルブから 7 気圧の He キャリアガスを吹き付けて冷却し、 Au_nCu_m^+ クラスタを生成した。また、 O_2 を 1% 混合した He キャリアガスをパルスバルブから噴射することで $\text{Au}_n\text{Cu}_m\text{O}_l^+$ クラスタを生成した。生成した Au_nCu_m^+ クラスタは下流の反応管にてマスフローコントローラーによって濃度制御された NO (~7%) と反応させた。 NO の濃度希釈はヘリウムを用いて行った。生成したクラスターを温度可変な延長管 (室温~1000 K) に通した後、真空チャンバー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。加熱による質量スペクトルの変化からクラスターの熱的安定性を評価し NO の濃度を変化させることで Au_nCu_m^+ クラスタと NO との反応性を評価した。

【結果と考察】

(a) $\text{AuCu}_{1-4}\text{O}_x^+$ クラスタの酸素脱離過程

図 1 に $\text{AuCu}_{1-4}\text{O}_x^+$ クラスタの 300, 500 K での生成量分布を示す。室温 (300 K) において $\text{AuCu}_{3,4}\text{O}_x^+$ では $x=3-6$ のクラスターの強度が大きいのにに対して、 $\text{AuCu}_{1,2}\text{O}_x^+$ では $x=0$ の酸素が付着していないクラスターの強度が大きい。よって、 $\text{Au}_1\text{Cu}_{1,2}^+$ は室温ではわずかにしか酸素が付着しない組成であることが分かった。さらに、500 K では $\text{AuCu}_{3,4}\text{O}_{2-4}^+$ の酸素分子が吸着したクラスターが残っている一方で、 $\text{AuCu}_{1,2}^+$ は酸素分子が脱離し

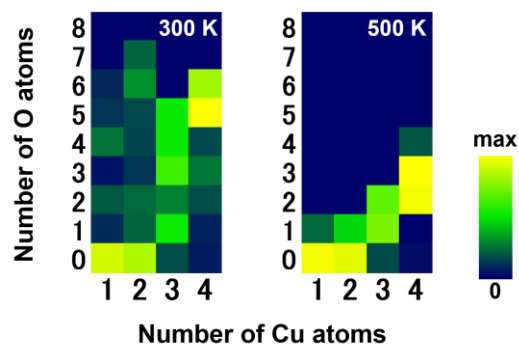


図 1 $\text{AuCu}_{1,2}\text{O}_x^+$ クラスタの各温度帯での生成量分布

きっていることが分かる。この結果から、 $\text{AuCu}_{1,2}^+$ については酸化されにくい性質を示すことが分かった。

(b) AuCu^+ クラスタと NO との反応

AuCu^+ クラスタと NO との反応によって生成する $\text{AuCuN}_x\text{O}_y^+$ の NO 濃度に対するクラスタ生成量を図 2 に示す。NO の濃度が上昇するにつれて $\text{AuCu}(\text{NO})_{0,1}^+$ の強度が下がり $\text{Au}_1\text{Cu}_1(\text{NO})_2^+$ と $\text{Au}_1\text{Cu}_1\text{O}_2^+$ の強度が上がっている。このことから、 AuCu^+ , $\text{AuCu}(\text{NO})^+$ への NO 吸着反応のほかに、以下の反応式 (1) で表される AuCu^+ による NO 還元反応が起こっていると考えられる。



(c) $\text{AuCu}_{1,2}\text{N}_x\text{O}_y^+$ クラスタの昇温脱離過程

$\text{AuCu}_{1,2}\text{N}_x\text{O}_y^+$ のイオン強度の温度依存性 (TPD プロット) を図 3 に示す。図 3 (a) より、350 K 付近から 600 K 付近にかけて $\text{AuCu}(\text{NO})_2^+$ の強度が減少し、 $\text{AuCu}(\text{NO})^+$ の強度が増加している。これは NO 分子の脱離によるものと考えられる。また、室温から 500 K 付近にかけて AuCuO_2^+ の強度が減少し AuCu^+ の強度が増加している。これは O_2 脱離によるものだと考えられる。

AuCu_2^+ クラスタについては、図 3 (b) より、室温から 400 K 付近にかけて $\text{AuCu}_2(\text{NO})_2^+$ の強度が減少し、 $\text{AuCu}_2\text{O}_2^+$ の強度が増加している。これは以下の反応式 (2) で表される反応が起こっていると考えられる。



反応式(2)で生成した $\text{AuCu}_2\text{O}_2^+$ は 400 K から 500 K にかけてその強度が減少している。これは酸素脱離によるものだと考えられる。また、400 K 以上の温度帯では $\text{AuCu}_2(\text{NO})_2^+$ からの NO の逐次的

な脱離が起きていることが読み取れる。図 3 より 500 K 付近では、 O_2 が付着したクラスタは消失している一方、NO が吸着しているクラスタが存在しており、NO が脱離しきっていないことから、 AuCu_1^+ , AuCu_2^+ クラスタは O_2 よりも NO との親和性が高いことが分かった。よって、 O_2 と NO が共存している状態では $\text{AuCu}_{1,2}^+$ は O_2 に干渉されずに NO に作用すると考えられる。

【参考文献】

- [1] F. Mafune, K. Miyajima, K. Morita, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11106-11113.
- [2] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301 .

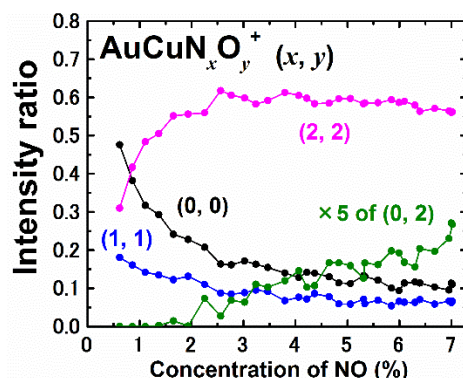


図 2 $\text{AuCuN}_x\text{O}_y^+$ の NO 濃度に対するクラスタ生成量

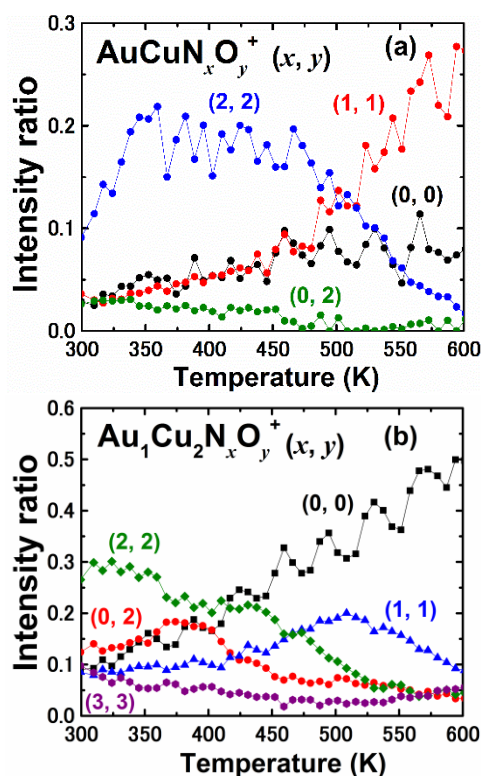


図 3 (a) $\text{AuCuN}_x\text{O}_y^+$ の TPD プロット、(b) $\text{AuCu}_2\text{N}_x\text{O}_y^+$ の TPD プロット

昇温脱離法による金酸化物クラスターからの酸素脱離

(東大院・総合文化) ○山口 雅人, 宮島 謙, 真船 文隆

Oxygen desorption from gold oxide clusters proved by temperature programmed desorption

(Univ. Tokyo) ○Masato Yamaguchi, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

【序】

少数の原子からなるクラスターはバルクの物質とは異なった性質を示すことが知られている。クラスターの反応性は触媒科学の分野では重要であり、様々な元素に対して研究が行われている。バルクの金は O_2 に対して不活性であるが、ナノ粒子サイズの金は触媒活性を示すことが知られている[1]。金クラスターによる CO の低温酸化反応は重要な過程であり、これを解析することはより高い活性を有する触媒の開発に繋がるのが期待される。これまで金酸化物クラスターは理論計算と光電子分光(PES)、振動分光の結果を組み合わせる事で構造が明らかにされてきた。また、これをもとに O_2 の結合エネルギーが計算されてきたが、方法によってその値は大きく異なっていた[2-4]。一方、実験の困難さから、脱離エネルギーの値は測定されていない。本研究では金酸化物クラスターを加熱し、直接的な酸素脱離の観測を行った。また、この結果から n が偶数である $Au_nO_2^-$ ($n = 2, 4, \dots, 14$)からの O_2 脱離エネルギーを実験的に見積もった。

【実験方法】

真空チャンバー内の金ロッドに Nd:YAG の第二高調波(532 nm, 10Hz)を照射してレーザーアブレーションを行い、He/ O_2 キャリアガス中で冷却させることでクラスターを生成した。キャリアガス中の酸素濃度は 0.1 ~ 1.0 % の範囲であり、マスフローコントローラを用いて混合した。生成されたクラスターは加熱延長管で設定温度(300~850 K)と熱平衡状態に達した後、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)によって分析された(図 1)。得られた $Au_nO_2^-$ クラスターと Au_n^- クラスターの強度の温度依存性を解析することで脱離エネルギーを求めた。脱離反応は単分子解離反応であると仮定し、アレニウスの式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

(k : 反応速度定数, A : 前指数因子, E_a : 活性化エネルギー, k_B : ボルツマン定数, T : 温度)を用いてフィッティングを行い、活性化エネルギーを求めた。

【実験結果】

検出された酸化物クラスターは $Au_nO_m^-$ ($1 \leq n \leq 22, 0 \leq m \leq 3$)の範囲で、特に $m = 0, 2$ にあたる Au_n^- と $Au_nO_2^-$ が強く観測され、 $m \geq 4$ となるクラスターは観測されなかった。また、金原子の数(n)によって生成されるクラスターが異なり、 n が偶数の場合は酸化物が得られるのに対し、奇数の場合はほとんど酸素吸着を起こさなかった。以降、 n が偶数で $m = 0, 2$ のクラスターについて主に扱う。

昇温脱離法(TPD)解析は $Au_nO_2^-$ ($2 \leq n \leq 14$)のクラスターについて行った。酸素濃度が 1%のときの

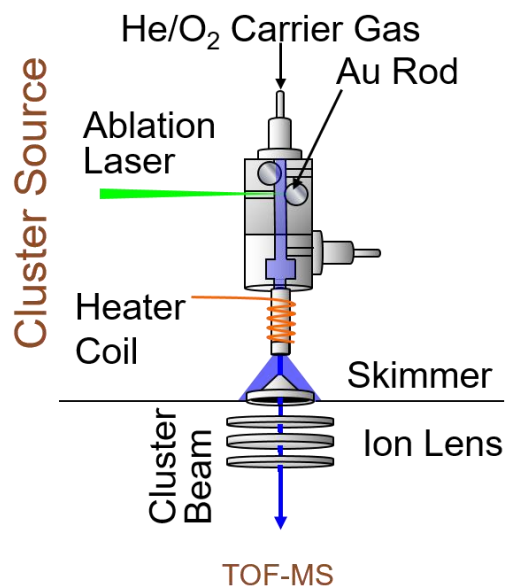


図 1 実験装置の概略図

質量スペクトルとその温度変化を図 2 に示す. n によって各温度での Au_n^- と $Au_nO_2^-$ の割合が異なることがわかる. Au_n^- 及び $Au_nO_2^-$ のクラスターの相対強度を質量スペクトルから見積もり, 温度に対してプロットした. 図 3 は $n = 8$ についてこれらの処理を行った結果である. 温度上昇に伴い $Au_8O_2^-$ が減少し, 対応して Au_8^- の増加が見られる. 約 420 K で強度が逆転し, 520 K で完全な酸素脱離を起こす. さらに最小二乗法を用いてアレニウスの式へのフィッティングを行い, それぞれのクラスターについての脱離エネルギーを求めた (表 1, 図 4). 黒で示したのは実験で得られた平均値と標準偏差である. $Au_2O_2^-$ での O_2 脱離エネルギーが最も大きく 1.21 eV であった. このことから, $Au_2O_2^-$ は他の $Au_nO_2^-$ より安定に存在すると思われる. しかしながら, $Au_2O_2^-$ は同じ酸素濃度では他の酸化物クラスターと比べて生成量が少なかった. つまり, $Au_2O_2^-$ からの O_2 脱離反応と, Au_2^- への O_2 付加反応はいずれも進行しにくく, 両者の活性化障壁が高いことを意味する. その他のクラスターの脱離エネルギーはほぼ等しく, 0.5 eV 程度の値をとることが分かった. 最小の値は $Au_8O_2^-$ の 0.29 eV である. 図中の三角と逆三角のプロットそれぞれ B3LYP と MP3 による理論計算の結果である[2, 3].

今後は, 金の原子数が多い場合や, 酸素数が奇数個のときの O_2 脱離エネルギーを求めていく予定である.

表 1 $Au_nO_2^-$ からの O_2 脱離エネルギー	
n	Desorption energy / eV
2	1.21 ± 0.33
4	0.48 ± 0.13
6	0.58 ± 0.08
8	0.29 ± 0.17
10	0.54 ± 0.12
12	0.49 ± 0.12
14	0.37 ± 0.18

【参考文献】

[1]Masatake Haruta, Catal. Today 1997, 36, 153-166.

[2]Meng-Sheng Liao, John D. Watts, and Ming-Ju Huang, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 21911-21927.

[3]Han Myoung Lee, Kee Hag Lee, Geunsik Lee, and Kwang S. Kim, J. Phys. Chem. C 2015, 119, 14383-14391.

[4]Wei Huang, Hua-Jin Zhai, and Lai-Sheng Wang, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 4344-4351.

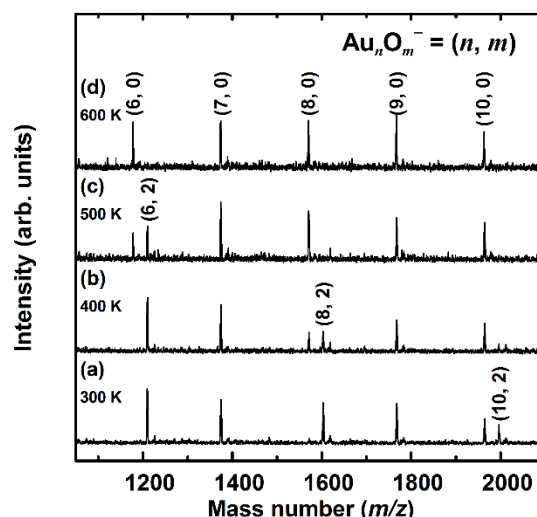


図 2 各温度における $Au_nO_m^-$ の質量スペクトル

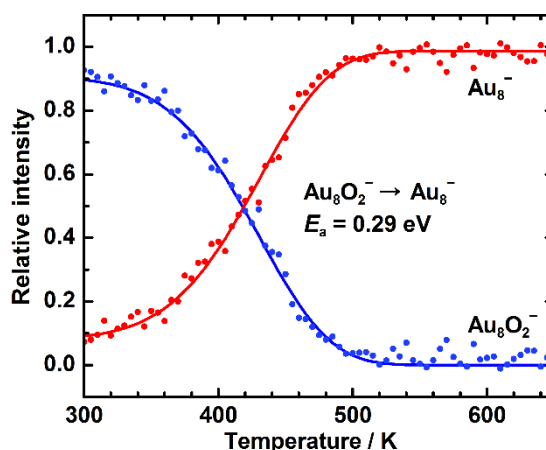


図 3 Au_8^- と $Au_8O_2^-$ 強度の温度依存性

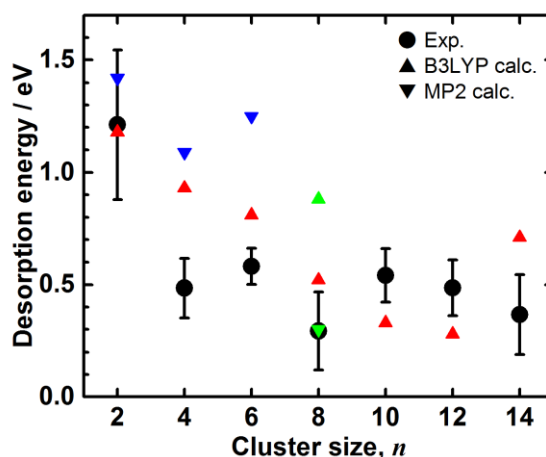


図 4 $Au_nO_2^-$ からの O_2 脱離エネルギー— 実測値は黒, 計算値は本研究(緑)に加えて, 文献値を赤[2], 青[3]で示した

Structures and compositions of copper oxide cluster cations studied by ion mobility mass spectrometry

(Tohoku Univ.) ○ M. A. Latif, J. W. J. Wu, R. Moriyama, M. Nakano, K. Ohshimo, and F. Misaizu

[Introduction] Copper oxide clusters have been a subject of intense investigation in recent years due to an important role in catalytic reactions both oxidation [1] and reduction [2]. Physical and chemical properties of a specific catalyst largely depend on its size and structures. Therefore, it is important to know the geometrical structure and stability to evaluate catalytic activity of the nano-sized model, such as cluster in the gas phase. In this study, stable compositions and size-dependent structures of copper oxide cluster cations were investigated by ion mobility mass spectrometry (IM-MS), which is a powerful technique for identification and separation of cluster ions based on their mobility in carrier gas inside an ion-drift cell. Structural isomers, clusters of the same mass but different structures, can be identified by comparison between their collision cross sections (CCSs) measured by IM-MS and CCSs estimated by quantum chemical calculations.

[Experiment] IM-MS experiments were performed using a home-built IM-MS vacuum apparatus. Different series of copper oxide cluster cations, Cu_nO_m^+ , were generated by a combination of laser vaporization and supersonic expansion of O_2/He mixture gas. The generated cluster ions were injected into the ion-drift cell of ion mobility spectrometer (Figure 1) with kinetic energy of 50-250 eV by a pulsed electric field. Inside the drift cell, due to a balance of acceleration of ions by an electric field and deceleration by collisions

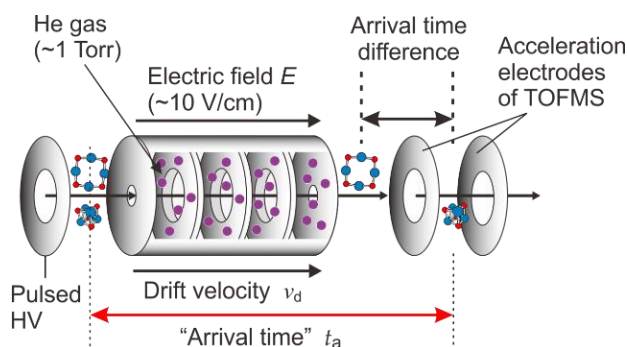


Figure 1. Ion-drift cell in IM-MS.

between cluster ions and buffer gas atoms, each cluster attains a constant drift velocity. The ions were reaccelerated by further pulsed voltage in an acceleration region of the time-of-flight (TOF) mass spectrometer at a given time later from the first pulse. The time duration between the first and the second pulses is defined as arrival time. The arrival time is almost equal to the time in which an ion spends in the cell, and thus it depends on the CCS of a specific cluster ion. Therefore, cluster ions with different CCSs reach the acceleration region of the TOF mass spectrometer at different arrival time. By obtaining TOF mass spectra at different arrival times, arrival time vs. TOF 2D plot were obtained.

[Results and Discussion] The compositions of Cu_nO_m^+ ($n \geq m$, up to $n, m = 9, 8$) were determined to be either oxygen-equivalent Cu_nO_n^+ , or oxygen-deficient like $\text{Cu}_n\text{O}_{n-1}^+$, $(\text{Cu}_2\text{O})_{n/2}^+$, and $(\text{CuO})(\text{Cu}_2\text{O})_{(n-1)/2}^+$ cluster ion series from TOF mass spectrum. Arrival time distributions (ATDs) were obtained from the IM-MS measurement in which the total ion intensity of certain TOF peak was shown as a function of arrival time (Figure 2). Most of the observed ATDs can be fitted with one Gaussian function. However, only for Cu_5O_4^+ , two Gaussian functions were necessary for the fitting. From these ATDs, experimental CCSs were estimated by applying kinetic theory of ion transport [3].

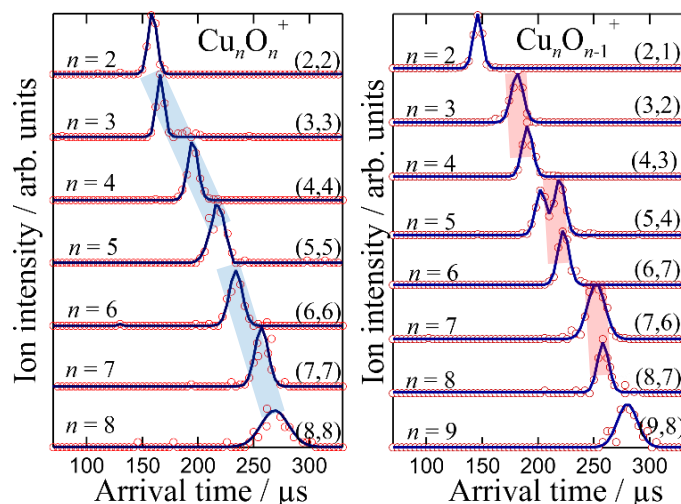


Figure 2. ATDs of Cu_nO_n^+ and $\text{Cu}_n\text{O}_{n-1}^+$ cluster cations.

On the other hand, some structures were calculated by B3LYP/cc-pVDZ level in Gaussian 09, and their CCSs were estimated by MOBCAL program [4]. Experimental and theoretical CCSs (Ω_{exp} , Ω_{calc}) are shown in Figure 3. Geometrical structures of the cluster ions were assigned by means of comparison between their experimental and theoretical CCSs. For Cu_nO_n^+ cluster ion, for $n = 3-5$, two dimensional (2D) ring and sheet-like structures, and for $n = 6-8$, 2D sheet and 3D compact structures were assigned. In the case of $\text{Cu}_n\text{O}_{n-1}^+$ cluster ion, stepwise structural growth was observed from 2D \rightarrow 3D for sizes Cu_3O_2^+ to Cu_4O_3^+ , Cu_5O_4^+ to Cu_6O_5^+ , and Cu_7O_6^+ to Cu_8O_7^+ . Additionally, for Cu_5O_4^+ , 2D sheet and 3D compact isomers were found to coexist (Figure 4).

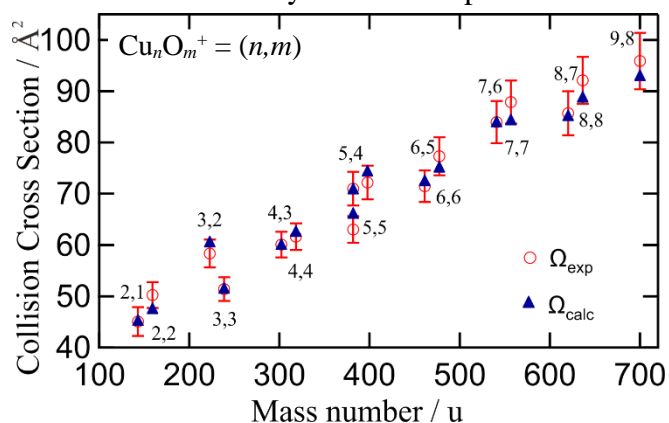


Figure 3. Experimental and theoretical CCSs.

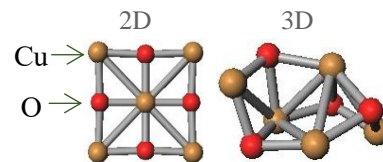


Figure 4. Structural isomers of Cu_5O_4^+ .

References

- [1] I. A. Fisher and A. T. Bell, *J. Catal.* **178**, 153 (1998).
- [2] Y. Chi and S. S. C. Chuang, *J. Catal.* **190**, 75 (2000).
- [3] E. A. Mason and E. W. McDaniel, "Transport Properties of Ions in Gases", John Wiley, New York, 1998.
- [4] M. F. Mesleh et al., *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).

液滴分子線赤外レーザー蒸発

—イオントラップ SWIFT 法によるリゾチームイオンの価数選択的気相単離

(学習院大・理) 葦澤 拓哉, ○河内 宣志, 浅見 祐也, 河野 淳也

Isolation of charge selective lysozyme ions by IR-ablation of droplet beam combined with SWIFT technology in ion trap

(Gakushuin Univ.) Takuya Nirasawa, ○Norishi Kawauchi,

Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

[序] タンパク質は生体中で周囲に存在する水分子や様々な化学種と相互作用している。この時、生体環境から切り離された気相中で分子の性質を調べることはタンパク質の本質を理解する上で必要不可欠である。これまでの研究において、液滴分子線赤外レーザー蒸発法を用いてタンパク質(リゾチーム, Lys)の気相単離を行った。また、高周波電圧を用いた四重極型イオントラップ装置を導入し、赤外レーザー蒸発法により気相単離された Lys イオンのトラップを実現した[1]。今後、トラップしたイオンの光解離スペクトルの測定によりタンパク質イオンの構造や性質を調べることを予定しているが、そのためには観測される様々な価数のイオンを選別し、特定の質量電荷比を持つイオンのみを選択的に観測する必要がある。そこで本研究では、質量分析において Stored waveform inverse Fourier transform (SWIFT)法 [2]を導入し、リゾチームイオンの価数選択的な気相単離を行った。

[実験] 20 μM の Lys 水溶液をピエゾ素子駆動のノズルから直径約 70 μm の液滴として大気中に射出した。生成した液滴を 3 段階の差動排気を通して高真空下($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr)に導入し、液滴分子線とした。円筒状のリング電極とそれを挟むエンドキャップ電極から成るトラップ電極を質量分析装置の加速領域に組み込んだ。リング電極内部に到達した液滴に、水の OH 結合の伸縮振動に共鳴する赤外レーザー光 (3591 cm^{-1} , $2-15 \text{ mJ pulse}^{-1}$) を集光して照射し、溶液中の Lys イオンを気相単離した。生成したイオンは、リング電極に RF 電圧(200 kHz, 1.8 $\text{kV}_{\text{p-p}}$)を印加することによりトラップした。20–50 ms のトラップ時間経過後にエンド

キャップ電極にパルス電圧を与えて加速し、飛行時間型質量スペクトルを測定した。トラップされたイオンは固有の周波数でリング電極内を振動する。エンドキャップ電極にその周波数の電圧を印加すると、イオンは振動の増幅によってトラップに合致しなくなる。この時、周波数帯から特定の周波数(ノッチ周波数帯)のみを除いた合成波を作成し、エンドキャップ電極に印加すると、ノッチ周波数に

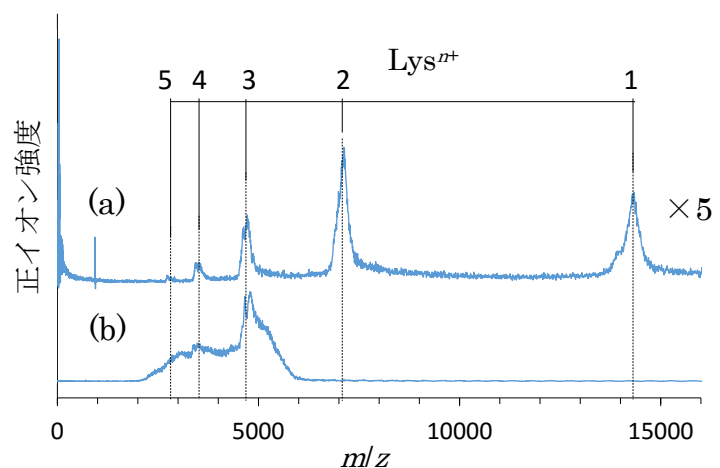


図 1. Lys 正イオンの質量スペクトル測定.(a)トラップなし (b) 20 ms トラップ(200 kHz, 1.8 kV_{pp})あり.(a)はイオン強度を 5 倍にして示した。

共鳴するイオンだけがリング電極内に残る。本研究では、ノッチ周波数を 20–600 kHz、印加電圧を 0–20 V_{pp} の範囲で変化させてイオン強度を観測した。

[結果・考察] Lys 20 μM 水溶液で得られた正イオンの質量スペクトルを図 1(a)に示す。質量スペクトル中のピークは Lysⁿ⁺ (n = 1–5)に帰属できた。20 ms トラップを行った場合の質量スペクトルを図 1(b)に示す。イオントラップによって主に 3–5 価の Lys が検出され、トラップなしの場合に比べてその強度は大きくなった。また、また、エンドキャップ電極に印加した SWIFT 電圧に対するイオン強度の依存性を図 2 に示す。印加電圧が大きいほど排除されるイオンは多くなるのがわかる。一方、20 ms トラップし、SWIFT 法を適用して得られた質量スペクトルのノッチ周波数依存性を図 3 に示す。ノッチ周波数を上げていくと、観測されるイオンが低質量電荷比側にシフトした。60 kHz 以上においては共鳴領域がトラップ範囲を超え、ほとんど全てのイオンが排除された。この結果は、目的のイオンのノッチ周波数を適切に設定できれば、特定の質量電荷比を持つイオンのみを選択的にトラップできることを意味しており、SWIFT 法が有効に機能していると結論できる。発表では、より詳細なノッチ周波数依存性や SWIFT 電圧依存性を示し、タンパク質の気相単離における SWIFT 法の有効性を議論する。

[1] J. Kohno, T. Kondow. *Chem. Lett.* **39**, 1220-1221 (2010).

[2] K.Randall et al, *Anal. Chem.* **65**, 1827-1833 (1993).

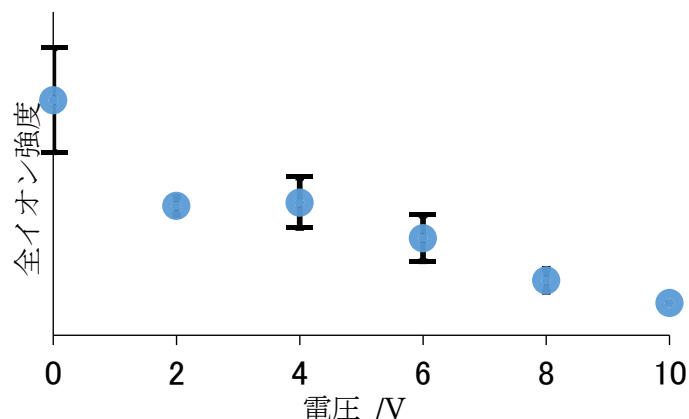


図 2. SWIFT(ノッチ周波数 20 kHz) の印加電圧とイオン強度の依存性。

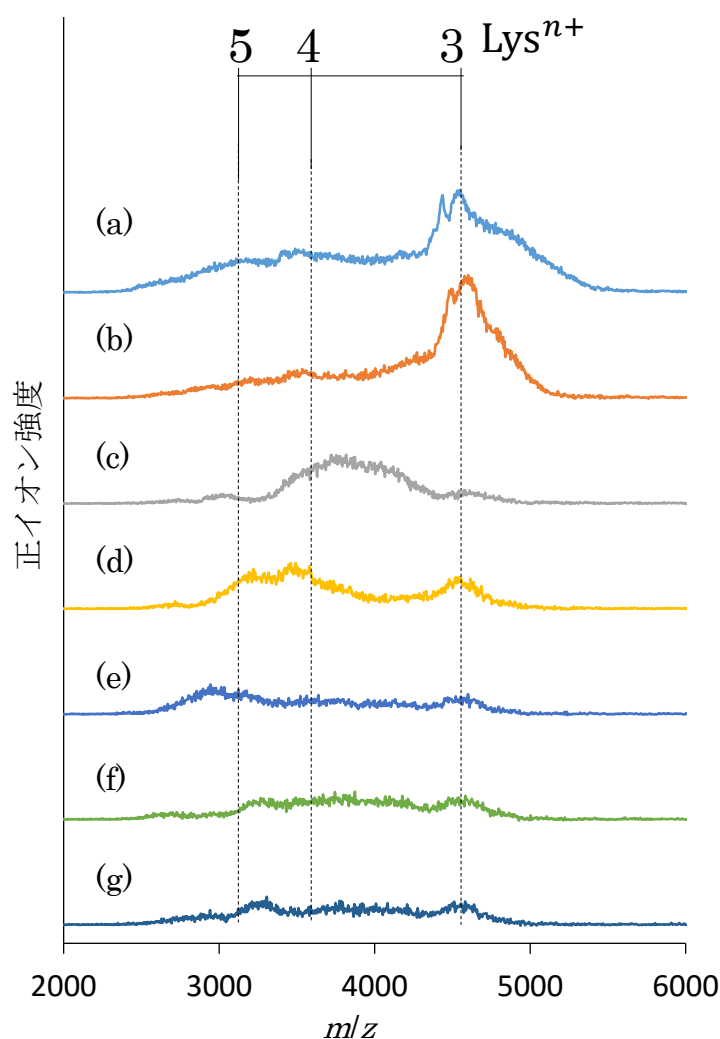


図 3. SWIFT(印加電圧 10V) におけるイオン強度のノッチ周波数依存性.(a)SWIFT なし(b) 20 kHz (c) 30 kHz (d) 40 kHz (e) 50 kHz (f) 60 kHz (g) 70 kHz

相溶性の2液滴の衝突過程に現れる準安定界面の動的挙動

(学習院大学) ○穴原 和真, 河野 淳也

Metastable interface of colliding miscible two droplets

(Gakushuin University) ○Kazuma Anahara, Jun-ya Kohno

[序] 2液混合による反応過程を明らかにするために、液滴衝突の観測を行っている。これまでの研究で、水とエタノールのような相溶性の2液滴の衝突初期過程を表面張力波から議論した[1]。しかし、衝突過程の全体像を明らかにするためには、2液滴が均一な単一液滴になるまでの詳細な解析が必要である。そこで、本研究では相溶性液滴の衝突の際に生じる動的界面に着目し、衝突過程を長時間観測した。2液滴の表面張力差を制御し、衝突液滴の準安定界面の挙動を観測した。

[実験] 実験は顕微鏡下で行った。パルス駆動のノズルから液滴を射出し、衝突過程を観測した。試料としては1 M Na_2SO_4 水溶液と0-3 wt%エタノール水溶液を用いた。 Na_2SO_4 は、2液滴に屈折率差を与え、界面の観測を光学的に行うために添加した。衝突過程はパルス駆動のLEDでストロボ写真として観測した。測定的时间分解能はLEDのパルス幅である1 μs であった。衝突径数が0になるように液滴位置を調整した。得られた実験室系の画像から一部を抽出し、重心系の画像に変換した。

[結果] 1 M Na_2SO_4 水溶液の液滴と水の液滴の衝突過程を図1に示す。画像上の値は衝突からの経過時間を示している。衝突後、液滴は30 μs かけて扁平の形になった。その後、扁平になる過程で界面が現れた。その界面は水液滴側に偏って現れた。その後、液滴は扁平形になる過程

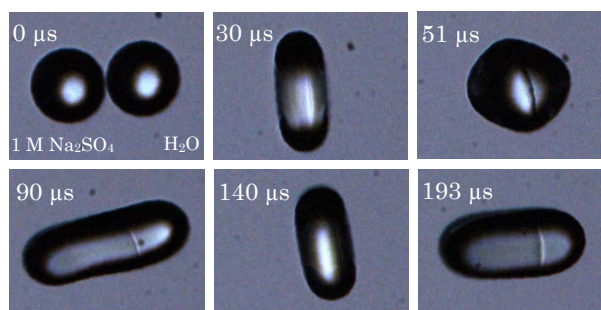
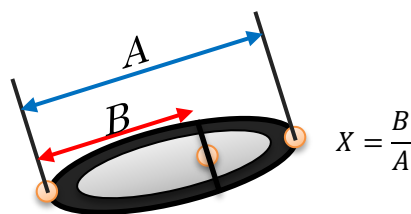
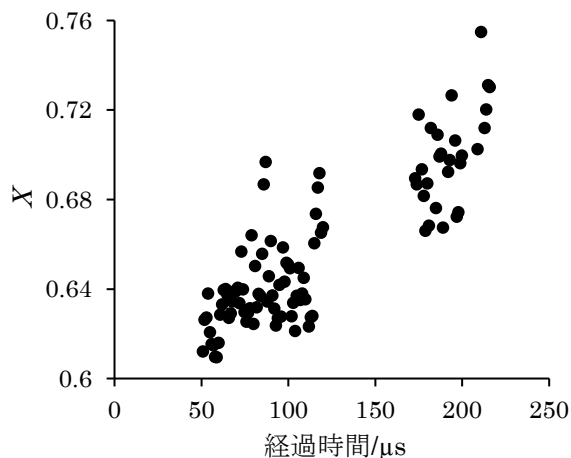
図1 1 M Na_2SO_4 + H_2O の衝突過程 50 μm 

図2 界面と端点座標の読み取り方

図3 1 M Na_2SO_4 + H_2O の界面の経過時間依存性

で界面は見えなくなり、再び扁長になる過程で界面が現れた。測定した画像から衝突軸方向の液滴端点の座標と界面の座標を読み取り(図2)、液滴の長さ L と1 M Na₂SO₄側の端から界面までの距離 X の比

$$X = \frac{B}{A} \dots (1)$$

として界面の位置を算出した。界面位置 X の時間依存性を図3に示す。経過時間の増加に伴い X は増加した。すなわち界面は水液滴側に移動した。

次に1 M Na₂SO₄水溶液の液滴とエタノール水溶液の液滴を衝突させ、界面位置のエタノール濃度依存性を調べた。衝突から100 μs後の結果を図4に示す。エタノール濃度が増加するにつれて

界面位置がエタノール水溶液の液滴側へのずれが増加した。濃度が2.6 wt%以上のとき界面は観測されなかった。また、界面の形はエタノールの濃度の増加につれて曲率が大きくなった。これらの結果は経過時間が異なっても同様であった。

[考察] Na₂SO₄は負の界面活性剤であるため水の表面張力を高める。エタノールは界面活性剤であるため水の表面張力を下げる。準安定界面がエタノール水溶液の液滴側に現れ、界面位置がエタノール水溶液の濃度に依存して移動していくことから、準安定界面の位置の偏りは、2液滴の表面張力差によって生じていると考えた。表面張力差がある2液滴の衝突モデルを図5に示す。液滴の振動とともにエタノール水溶液の液滴は、衝突に伴う慣性力によって1 M Na₂SO₄水溶液の液滴を包み込むように広がる(図5b)。その後、液滴の振動とともに一定の速度で界面が移動する。2液滴の表面張力差が大きいほど衝突時にエタノール水溶液が包む面積が大きくなるため、観測している界面の曲率が大きくなる(図5c)。今後このモデルにもとづく定量的な解析を行う。

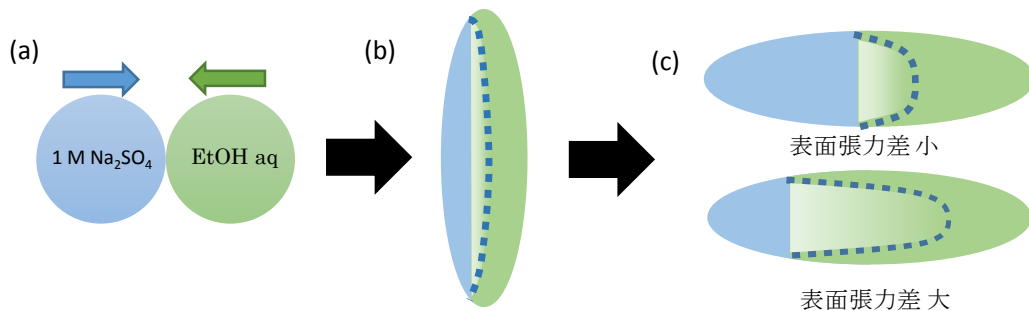


図5 表面張力差のある2液滴の衝突モデル

(a)衝突前 (b)衝突後の扁平の形 (c)衝突後の扁長の形 点線はエタノール水溶液に包まれている1 M Na₂SO₄の位置

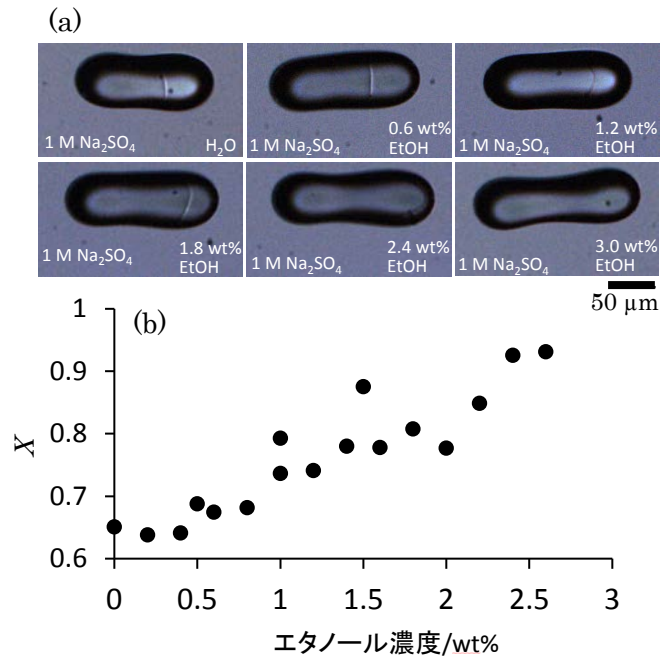


図4 界面位置のエタノール濃度依存性(100 μs 後)
(a) 液滴画像 (b) 界面位置

N,N-ジメチルホルムアミド中における Co^{2+} の溶媒和構造

(九大院・理) ○竹下 快仁, 関谷 博, 大橋 和彦

Solvation structure of Co^{2+} in *N,N*-dimethylformamide

(Kyushu Univ.) ○H. Takeshita, H. Sekiya, K. Ohashi

【序論】生理的条件下において、遷移金属イオンは主としてアミノ酸、ペプチド、タンパク質と強く結合することが知られ、その相互作用様式は多種多様である。*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)はアミド骨格を持つ最小の分子の1つであり、分子間相互作用が小さい溶媒として知られている。DMFの構造を図1に示す。この分子は2種類の共鳴構造により記述され、気相中では中性型の寄与が大きいものに対して、液体中では双性イオン型の寄与が増すとされている。金属イオンに対するDMFの配位サイトとしてOおよびN原子が考えられる。本研究では赤外分光法及び量子化学計算により溶液中における Co^{2+} とDMFの相互作用について調べた。

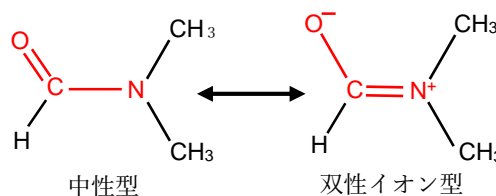
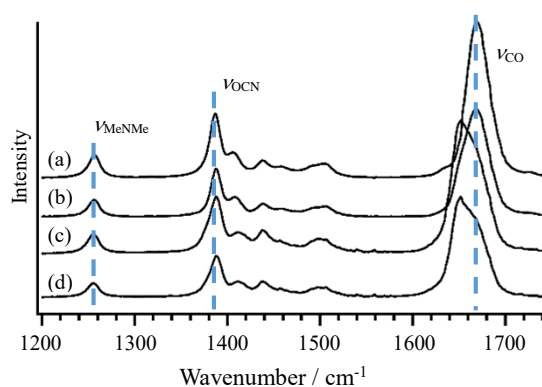


図1 DMFの共鳴構造

【実験】 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ のDMF溶液(0.2 - 0.8 M)についてATR-IRスペクトル(JASCO FT/IR-4100)を測定した。 Co^{2+} -DMF間の相互作用様式とスペクトルシフトとの関係を明らかにするために密度汎関数(B3LYP)法による計算を行った。溶媒効果はPCM(polarizable continuum model)法により考慮した。

【結果・考察】純粋DMF及び $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ のDMF溶液(0.2 - 0.8 M)のATR-IRスペクトルを図2に示す。純粋DMFのスペクトル(図2a)において 1671 cm^{-1} に極大を示すバンドはDMF分子のCO伸縮振動(ν_{CO})に起因する。 Co^{2+} の濃度増加に伴ってこのバンドの低波数側に新たなバンドが現れる。他のバンドについては Co^{2+} の濃度増加に伴う明確な変化は見られなかった。0.8 M溶液のスペクトル(図2d)の $1600\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ の領域を成分分解した結果を図3に示す。 1650 および 1671 cm^{-1} を中心とする

図2 DMF及び $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ のDMF溶液のATR-IRスペクトル。(a)純粋DMF, (b)0.4 M, (c)0.6 M, (d)0.8 M溶液

2成分の重ね合わせで、ほぼ実測のスペクトルを再現することができる。これら2成分を用いることにより他の濃度におけるバンドの形状も再現できることがわかった。 Co^{2+} の濃度増加に伴い 1671 cm^{-1} の成分の強度は減少し、新たな成分(1650 cm^{-1})は増加する。このことから 1650 cm^{-1} の成分を Co^{2+} の影響を受けたDMFの ν_{CO} に帰属した。つまり、 Co^{2+} との相互作用によりDMFの ν_{CO} は低波数にシフト

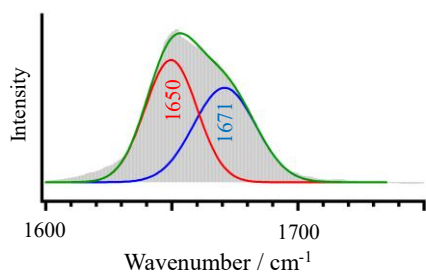


図 3 0.8 M 溶液のスペクトルの ν_{CO} 領域の成分分解

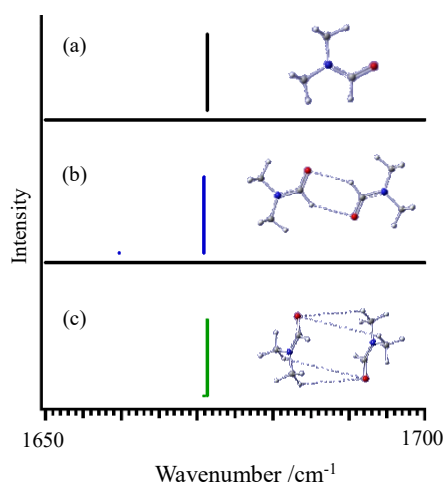


図 4 (a)DMF 単量体、(b)2本の $\text{CH}\cdots\text{O}$ 水素結合を有する平面型 DMF2 量体、(c) スタック型 DMF2 量体の最適化構造と ν_{CO} 波数

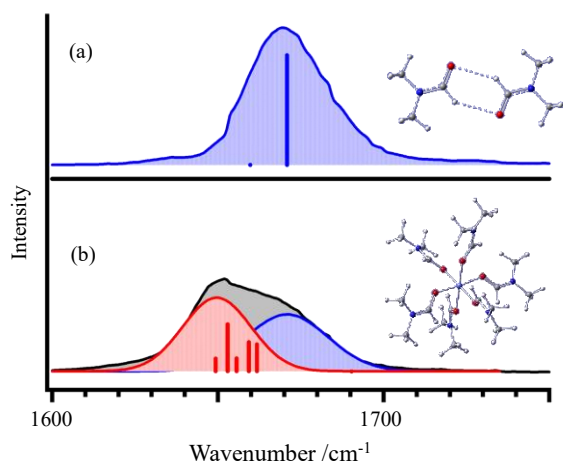


図 5 (a)純粋 DMF の実測スペクトルと $(\text{DMF})_2$ の計算スペクトル、(b)0.8 M 溶液の実測スペクトルと $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_6$ の計算スペクトル

【参考文献】

- [1] K. Ozutsumi, K. Tohji, Y. Udagawa, and S. Ishiguro, Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 1528-1532 (1991).
 [2] 引石, 大橋, 関谷, 分子科学討論会 2015, 1P070.

する。以上の結果から Co^{2+} 存在下では DMF の共鳴構造における双性イオン型構造の寄与がさらに増加すると考えられ、DMF は O 原子を配位サイトとして Co^{2+} に配位していることが示唆される。

共鳴構造に基づいた直感的な解釈の妥当性を確かめるために量子化学計算を行った。純溶媒に対するモデルとして、DMF 単量体と様々な構造の 2 量体について計算を行ったが DMF の ν_{CO} のシフトは 1 cm^{-1} 以下であった。典型的な結果を図 4 に示す。以下では、純溶媒に対するモデルとして平面型 DMF2 量体を採用した。一方、石黒らは $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ の DMF 溶液の EXAFS スペクトルを測定し、 Co^{2+} は DMF 溶液中で 6 配位であり DMF は O 原子側で Co^{2+} に配位すると報告している [1]。この情報を基に溶質存在下の DMF 分子に対するモデルとして $\text{Co}^{2+}(\text{DMF})_6$ (図 5b) を採した。これら 2 つのモデルの理論スペクトルを比較したところ、 ν_{CO} は実験結果と同様に Co^{2+} との相互作用により低波数シフトする傾向を示した。

以上のように、DMF 溶液中で Co^{2+} は DMF の O 原子に結合し、 ν_{CO} の低波数シフトをもたらすことが示された。 Co^{2+} - DMF に類似する系として我々のグループでは Co^{2+} - ホルムアミド (FA) についても同様の実験を行ってきたが、 ν_{CO} バンド位置が溶質濃度に対してほとんど変化せず、 Co^{2+} - DMF 系とは挙動が異なることを報告している [2]。 Co^{2+} - FA 系の結果は溶液中の Co^{2+} - FA 相互作用と FA - FA 相互作用の競合として説明することが可能である。

ホルムアミド溶液中の Na^+ 及び Fe^{3+} の溶媒和構造

(九大院・理) ○引石 宜孝、関谷 博、大橋 和彦

Solvation structures of Na^+ and Fe^{3+} in formamide solutions

(Kyushu Univ.)○Nobutaka Hikiishi, Hiroshi Sekiya, Kazuhiko Ohashi

【序論】

金属塩の多くは溶媒に溶解した時イオンに解離する。正負イオン間のクーロン力に打ち勝って解離できるのは、イオンと溶媒の相互作用、すなわち、溶媒和によりクーロン引力が弱められることによる。遷移金属イオンでは、溶媒和イオンを金属イオンに溶媒分子が配位した溶媒和錯体とみなすことができる。錯形成反応の多くは、配位溶媒分子とバルクの配位子分子の間の置換反応としてとらえることができることから、錯形成反応の速度や錯体の安定度を理解するために金属イオンの溶媒和構造に関する知見を得ることは重要である。

本研究で溶媒として用いたホルムアミド(FA)はペプチド鎖を含む最小の分子である。生体に含まれる金属イオンが FA 中でどのような溶媒和構造をとるかを明らかにすることは、生体反応を理解するうえで重要である。我々はこれまでに FA 中におけるコバルトイオンの溶媒和構造を調査してきた。本研究では、金属イオンのイオン半径や価数を変えることで、それらが金属周囲の微視的構造に与える影響を検討した。

【実験】

$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に FA を加え、それぞれ 1.0M, 2.0M, 3.0M 溶液とし、それらの赤外スペクトルを測定した。また、 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ についても同様に 1.0M, 2.0M, 3.0M 溶液を調製し、赤外スペクトルを測定した。スペクトルの帰属を行うため密度汎関数理論(DFT)による計算を行った。汎関数は B3LYP を使い、基底関数は金属に関して 6-311+G(2df)を、その他の原子に関して 6-31+G(d)をそれぞれ用いた。溶媒効果は PCM 法により取り入れた。

【結果、考察】

● $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$

赤外スペクトルを図 1 および図 2 に示す。図 1 を見ると、純粋 FA の CN 伸縮振動(ν_{CN})および CH 変角振動(δ_{CH})によるバンドがそれぞれ 1307 および 1390 cm^{-1} 付近に現れ、その強度は Fe^{3+} 濃度上昇に伴い減少することが

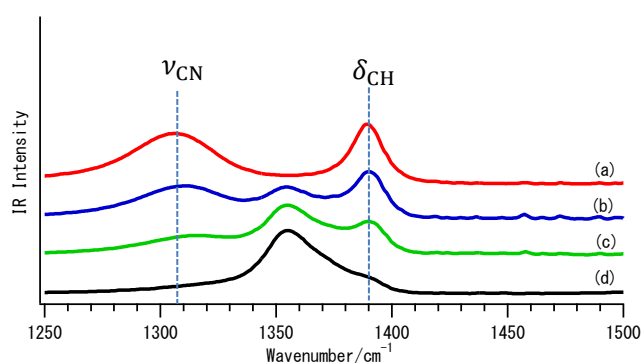


図 1 (a)純粋 FA, (b)1.0M, (c)2.0M, (d)3.0M 溶液の赤外スペクトルの ν_{CN} 領域

わかる。一方、 1355 cm^{-1} 付近に新たなバンドが現れている。また図 2 を見ると、CO 伸縮振動(ν_{CO})バンドの極大位置は Fe^{3+} 濃度に依存しないが、HNH 変角振動(δ_{HNH})バンドは低波数側へシフトしてることがわかる。続いて金属イオン濃度上昇に伴いバンド位置が変化する領域に注目し、DFT 計算から溶媒和構造を推定した。図 3 および図 4 は $(\text{FA})_4$ と $\text{Fe}^{3+}(\text{FA})_6$ の計算スペクトルを比較したものである。なお、純粋 FA の構造として環状水素結合と直鎖状水素結合を含む 4 量体構造を採用した。図 3、図 4 から金属イオンとの相互作用により ν_{CN} が高波数側へシフトし、 δ_{CH} および δ_{HNH} が低波数側へシフトすることがわかる。このことから図 1(d) のスペクトルに見られる 1355 cm^{-1} のバンドは、金属イオンと相互作用した FA の ν_{CN} と δ_{CH} によるバンドが重なったものであると帰属した。また ν_{CO} バンドに顕著なシフトは見られなかったが、この傾向は $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$ の系についての結果[1]と一致する。以上から八面体型モデルで実測の赤外スペクトルに見られたシフトの傾向を再現できることがわかった。

● $\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{FA}$

赤外スペクトルを図 5 に示す。 ν_{CN} および ν_{CO} によるバンドがわずかに高波数シフトすることがわかる。これはコバルトや鉄の系では見られなかった傾向である。

[1] 引石, 大橋, 関谷, 分子科学討論会 2015, 1P070.

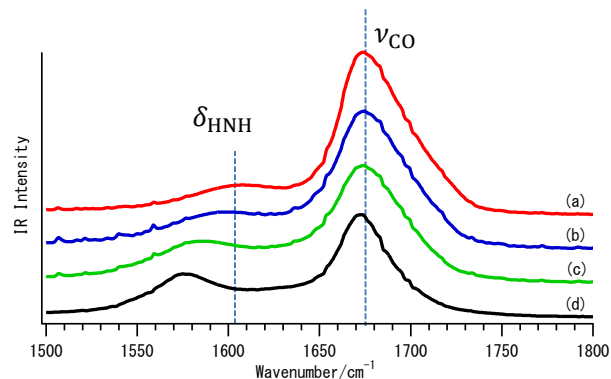


図 2 (a)純粋 FA, (b)1.0M, (c)2.0M, (d)3.0M 溶液の赤外スペクトルの ν_{CO} 領域

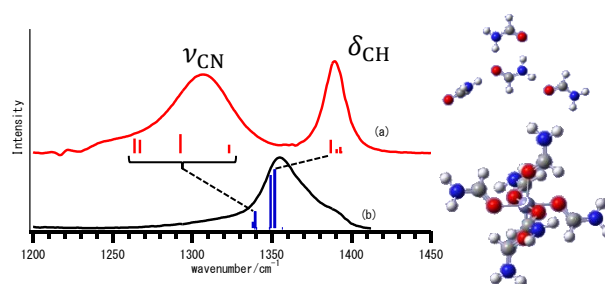


図 3 (a) $(\text{FA})_4$, (b) $\text{Fe}^{3+}(\text{FA})_6$ の計算スペクトルの ν_{CN} 領域

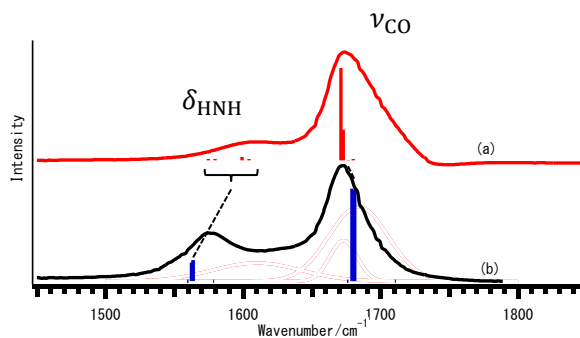


図 4 (a) $(\text{FA})_4$, (b) $\text{Fe}^{3+}(\text{FA})_6$ の計算スペクトルの ν_{CO} 領域

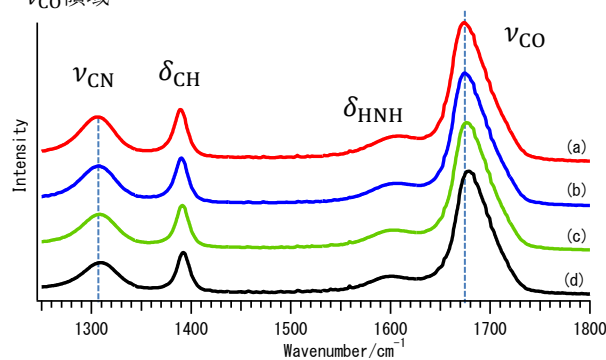


図 5 (a)純粋 FA, (b)1.0M, (c)2.0M, (d)3.0M 溶液の赤外スペクトル

逆相高速液体クロマトグラフィーを用いた

チオラート保護合金クラスターの原子制御技術の開発

(東理大院総合化学¹⁾, 東理大理²⁾) ○小山祐樹¹⁾, 新堀佳紀¹⁾, 根岸雄一^{1,2)}

The development of technique for atomic control of thiolate-protected alloy clusters by using high-performance liquid chromatography

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹⁾,Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²⁾)○Yuki Koyama¹⁾, Yoshiki Niihori¹⁾, Yuichi Negishi^{1,2)}

【序】 チオラート保護金クラスター $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ はバルクの金では見られないサイズ特異的な物理的、化学的性質を示す。これらの性質は、クラスターのサイズと共に変化することが明らかになっている。また、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ に様々な機能を付与する手法として、Ag や Cu などの異原子をドーピングする方法があげられる^[1]。 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ に Ag をドーピングすると発光波長が変化し、Cu をドーピングすると HOMO-LUMO ギャップが減少することが明らかになっている。同様に、他のサイズのクラスターに Ag などをドーピングしても、電子構造が変化する。しかし、一般的にこの様な合金クラスターを調製する際、ドーピング数に分布を持った混合物が調製されてしまう。そのため、ドーピング数を原子レベルで制御して精密合成することは困難である。ドーピング数に応じた各クラスターの性質を明らかにするには、調製した合金クラスター混合物を高分解能で分離する必要がある。これまで、金属クラスターを分離する手法として逆相高速液体クロマトグラフィー (RP-HPLC) が高い威力を発揮することが明らかになっている^{[2],[3]}。そこで本研究では、RP-HPLC における最適な分離条件を検討することで、合金クラスターの組成毎への精密分離を試みた。

【実験方法】 試料は $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に $[\text{Ag}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})]$ 錯体を加えることで、一部の Au 原子を Ag 原子に交換する反応により調製した。得られた合金クラスター $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に対し、これまで用いてきた多孔質粒子充填型のカラムではなく、Core-Shell 型カラムを用いた RP-HPLC により分離した。移動相には、クラスターが可溶性な溶媒と不溶性の溶媒を用いて分析を行った。可溶性溶媒にはジエチルエーテルを、不溶性溶媒にはアセトニトリルを用いた。移動相の組成を制御するグラディエントプログラムについては、アセトニトリル 80% から 700 分かけてジエチルエーテル 100% に置換するプログラムを用いた。この分析条件により得られたクロマトグラムのピークをそれぞれ分取し、エレクトロスプレーイオン化 (ESI-) 質量分析、紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 吸収分光により評価した。

【結果と考察】 図 1 に調製した試料の ESI-質量スペクトルを示す。 $\text{Au}_{38-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に帰属される鋭いピークが観測された。このことは、ドーピング原子数に分布を持った混合物が調製されたことを示している。得られた混合物を上述の分離条件を用いた RP-HPLC により分離を試みた。本実験では、カラム内での試料の拡散による分離能の低下を防ぐために、粘性の低いアセトニトリルとジ

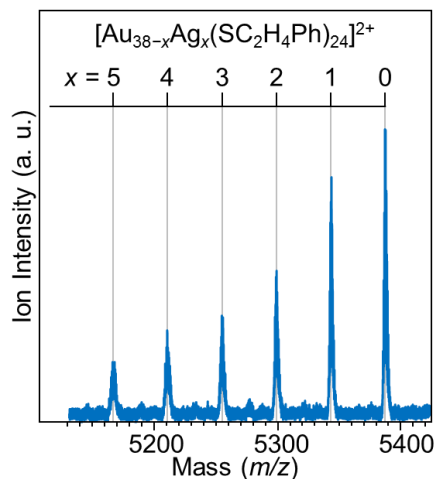


図 1. 試料の質量スペクトル

エチルエーテルを移動相として使用した。また、カラムについても、従来までの多孔質粒子充填型カラムではなく、より拡散を抑えるために Core-Shell 型カラムを用いた。グラディエントプログラムについても溶媒の初期濃度や置換時間などのパラメーターを変化させ、最適な分離条件を導いた。図 2 に最適分離条件で得られたクロマトグラムを示す。いくつか明瞭なピークが観測された。各保持時間のピーク I-III を分取し、ESI-質量分析により評価した。図 3 に分取成分 I-III の ESI-質量スペクトルを示す。各フラクションには、ほぼ単一のピークが観測され、I-III はそれぞれ、 $\text{Au}_{36}\text{Ag}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{37}\text{Ag}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ に帰属できた。この結果は、合金クラスター混合物を高分解能でドーブ数毎に分離することに成功したことを示している。各ピークの帰属から、Ag 原子がドーブされるほどカラムへの保持時間が短くなることが確認できた。本分析条件を用いると、一般的に、極性が高くなるほど保持時間が短くなる傾向がある。このことから、Ag 原子がドーブされるほど、クラスターの極性が高くなることが明らかになった。次いで、各組成の合金クラスターの電子構造を評価するため、各成分の UV-Vis-NIR 吸収スペクトルを測定した (図 4)。Ag 原子がより多くドーブされるほど、各ピーク位置がわずかに高エネルギー側にシフトしていることが確認できた。この結果から、Ag 一原子の変化がクラスターの電子構造に与える影響を初めて明らかにすることができた。また、HOMO-LUMO ギャップについては、 $\text{Au}_{36}\text{Ag}_2(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{37}\text{Ag}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 、 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ それぞれ、1.18 eV, 1.20 eV, 1.24 eV と見積もることができた。

また、このような高分解能分離は、 Au_{38} クラスターよりも一回り小さな Au_{25} クラスターが合金化された $\text{Au}_{25-x}\text{Ag}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ についても成功した。このことから、本手法は他のサイズの合金クラスターも分離することができ、汎用性が高い手法であるといえる。

以上の様に、合金クラスターをそのドーブ数毎に分離することに初めて成功し、合金クラスターの組成と電子構造の相関が明らかになった。本手法はいくつかの合金クラスターを高分解能分離することができ、高い汎用性を有している。本手法を用いることで、所望の機能を持った合金クラスター創成への設計指針に繋がると期待される。

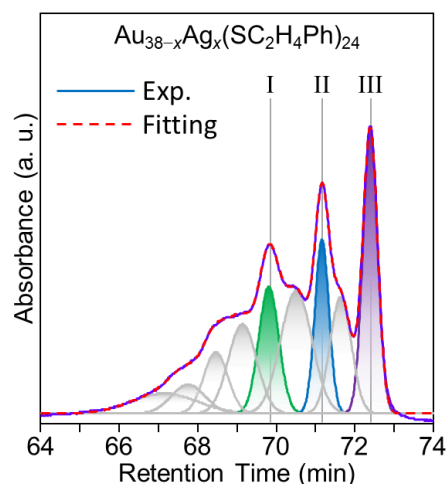


図 2. 試料のクロマトグラム

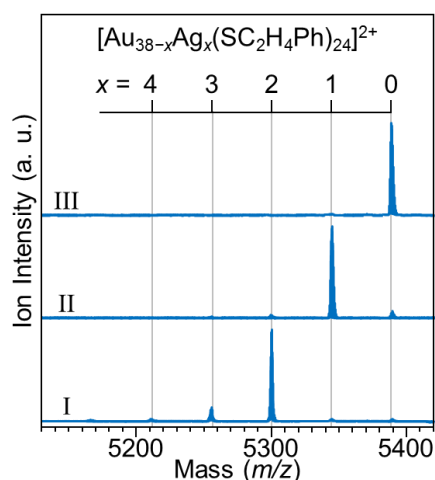


図 3. 各フラクションの質量スペクトル

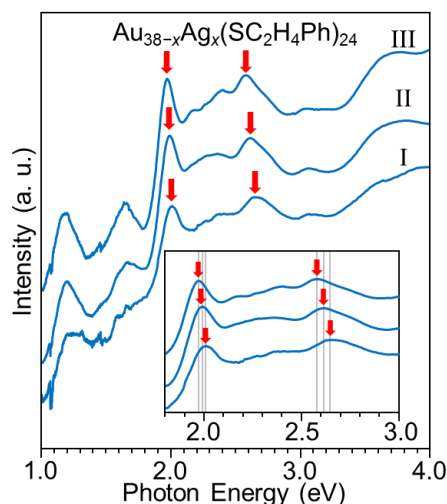


図 4. 各フラクションの吸収スペクトル

[1] Y. Negishi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett. (Perspective)*, **2014**, 5, 4134-4142

[2] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 4946-4949

[3] Y. Niihori, Y. Negishi *et al.*, *ACS Nano*, **2015**, 9, 9347-9356