

3P061

マイカに接する電解質水溶液の断面構造：FM-AFMによる画像化

(神戸大学)○小椋拓哉、大西洋

Cross sectional structure of electrolyte solutions on mica : FM-AFM imaging

(KOBE Univ.)○Takuya Ogura, Hiroshi Onishi

【研究の背景と目的】液中における固体表面は常に正または負に帯電している。固体表面へのイオンの吸着脱離などが帯電の原因である。帯電した固体表面は、その電荷を中和するように液体中のイオンや極性分子を引き寄せるため、界面近傍の液体はバルク液体とことなる局所密度分布（界面液体構造）を形成する。界面液体構造の実験計測には放射光によるエックス線回折などがこれまで用いられてきた。近年、周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて探針にかかる力の強弱分布を計測して界面液体構造を画像化することが可能になりつつある[1]。本研究では、カチオンとアニオンの組み合わせを変えた電解質水溶液とマイカ結晶の界面をFM-AFMで計測して界面液体構造を比較した。

【実験】清浄な結晶表面を再現性よく与える白雲母（マイカ、 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）結晶を（001）面にそってへき開し $\text{KCl} \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ 水溶液（いずれも濃度1 M）に浸漬してFM-AFM（島津製作所SPM-9600改造機）で観察した。FM-AFMによる測定では、鋭い探針を持つ片持ち梁（カンチレバー）を自励振動させて界面を走査し、カンチレバー振動の共振周波数シフト（ Δf ）のかたちで探針が受ける力を、10 pN程度の高い力分解能と0.1 nm程度の高い位置分解能で検知する。

XY走査では図1(a)のように、共振周波数シフト Δf が常に等しくなるように探針高さを調整しながら界面平行方向に走査して、固体表面の形状をトレースする。XZ断面測定では図1(b)のように、探針を界面に垂直な平面内で走査して各点で Δf を記録する。走査面内の Δf を二次元的にプロットすることで、探針にかかる力の断面分布を求め、さらに液体分子の局所密度分布を推定する。

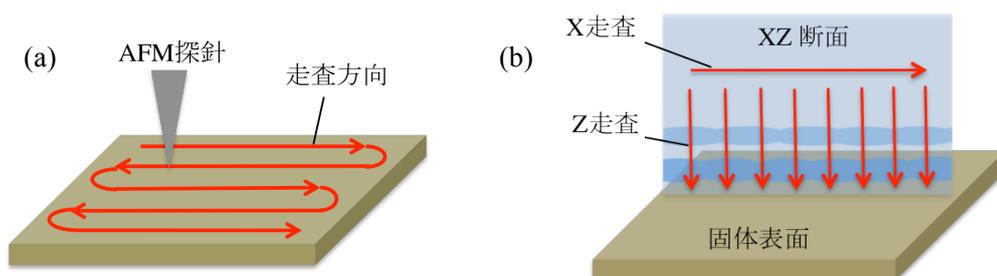


図1. FM-AFMによる (a) 固体表面の形状測定と (b) 界面液体断面構造の計測。

【結果と考察】4種類の水溶液中で測定した結果を図2にまとめる。XY走査で得たマイカ表面の形状像 (a) には六角形の単位構造を敷きつめたハニカム構造があらわれた。六角形の一边の長さは0.3 nmであり、構造モデル (b) に示す-Al-O-Si-結合がつくる12員環のサイズと一致している。

XZ断面にそって計測した周波数シフトを (c) から (f) に図示する。KCl水溶液とKNO₃水溶液では、マイカ表面に最も近い位置にアーチ型の第一液体層があらわれ、その上方に第二液体層と第三液体層を識別できる。断面像から計測した液体層の間隔は0.5 nmであり、層状に構造化した液体水による疎密分布を観測したと解釈できる。

一方、NH₄Cl水溶液とNH₄NO₃水溶液の断面像では、アーチ型の第一層をはっきり識別できるが、第二層と第三層の強度が弱く、NH₄NO₃水溶液においては第二層を識別できない。NH₄⁺カチオン (175pm) はK⁺カチオン (133pm) より大きいために、液体水の構造が攪乱されて界面液体の構造化が弱くなったことが示唆される。ただし、マイカを濃度0.2 mMのNHCl水溶液に浸漬するとNH₄⁺カチオンが表面に吸着することが報告されており [2]、濃度1 MのNH₄NO₃水溶液においても同様に吸着していると想定される。マイカ表面の吸着種が界面液体の構造に影響をあたえた可能性もある。

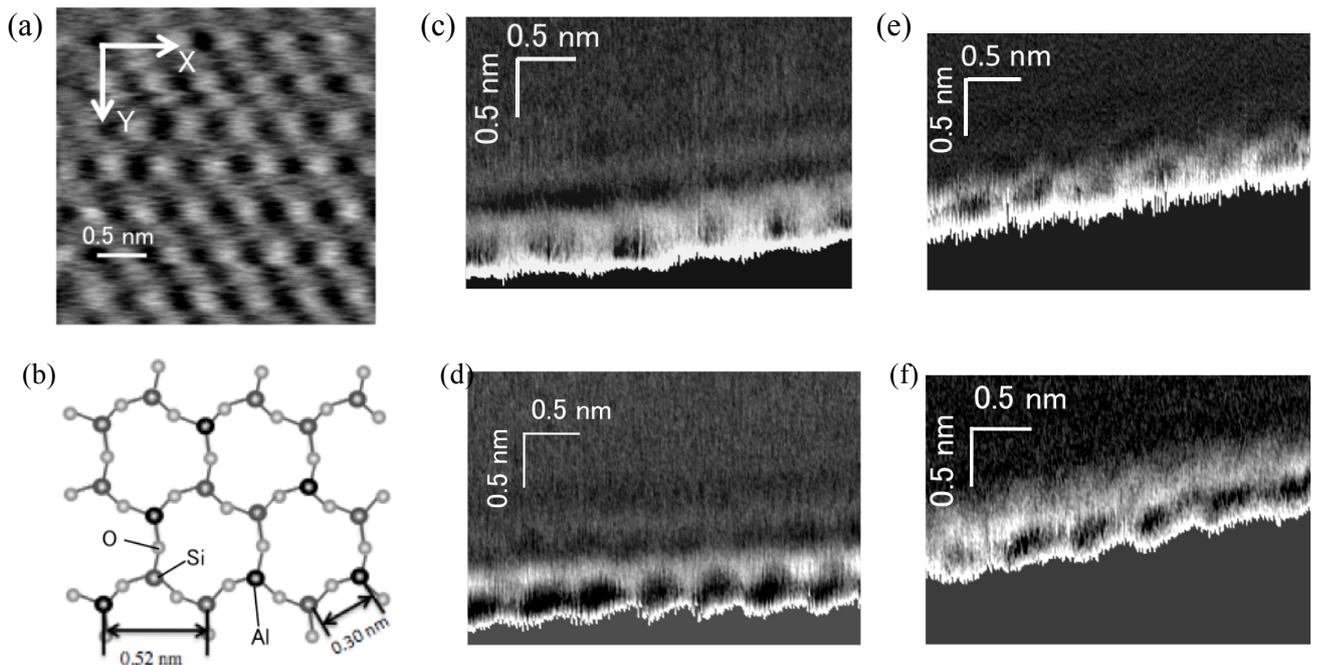


図 2. FM-AFM による測定結果. (a) KNO₃ 水溶液中で計測したマイカ表面の形状像. NCH カンチレバー, カンチレバーの振動振幅 $A=0.5$ nm, $\Delta f = 75.1$ Hz. (b) マイカ (001) 面の構造モデル. (c) KCl 水溶液 (d) KNO₃ 水溶液 (e) NH₄Cl 水溶液 (f) NH₄NO₃ 水溶液の XZ 断面. 正の Δf (探針に斥力がかかったことをあらわす) を白で表示した. Tap300GD または NCH カンチレバーを用いて $A=0.19-0.23$ nm で測定した.

【参考文献】 [1] 大西洋, 顕微鏡, in press (2016).

[2] M. A. Osman, et al., *J. Coll. Int. Sci.* **224**, 112–115 (2000)

固体膜中におけるペリレンジイミド誘導体 1 分子の励起状態

ダイナミクス：MLE-KS 検定を用いた蛍光ブリンキングの統計解析

(立教大院理*, 静大院理**) ○高倉 泰*, 高橋良弥**, 三井 正明*

Excited-state dynamics of perylene diimide single-molecules in solid films: A robust statistical analysis of fluorescence blinking using the MLE-KS test

(Rikkyo Univ.*, Shizuoka Univ.***) ○Yasushi Takakura*, Ryouya Takahashi**, Masaaki Mitsui*

【序】近年、ワシントン大学の Reid らは、最尤推定法 (MLE) による最良パラメータの推定と累積分布関数 (CDF) を用いた Kolmogorov-Smirnov (KS) 検定を組み合わせることにより、蛍光ブリンキング統計を再現するモデル関数を客観的に決定する robust な統計解析法 (MLE-KS 法) を提案した[1]。実際にいくつかの系に対してこの解析法が適用され、その有用性が示されている[2,3]。最近我々のグループでは、ペリレンジイミド誘導体 (PDI, 図 1a) -ポリメチルメタクリレート (PMMA) ポリマーマトリクス系で観測される蛍光ブリンキングの研究を行い、on-time および off-time 分布の bin-time 依存性を考慮しながら MLE-KS 法を適用することで、ブリンキングを引き起こす素過程が複数存在する場合でも、ブリンキングの統計解析を通じてそれらに関する定量的情報を得ることができることを示した[4]。本研究では、当研究室で過去に研究を行った γ -シクロデキストリン (γ -CD, 図 1b) 薄膜中の PDI の蛍光ブリンキングに着目し、この系に対して MLE-KS 法を適用することで、PDI/ γ -CD 系の蛍光ブリンキング統計の再評価とその結果に基づく励起状態ダイナミクスの考察を行った。

【実験】 γ -CD 薄膜中に PDI を希薄に分散させた試料基板は、次のように作製した。PDI 濃度が 10^{-5} M のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製し、これを 10^{-2} M の γ -CD 水溶液に加えて希釈することで、PDI 濃度が約 10^{-10} M の PDI/ γ -CD 水溶液を作製した。この試料溶液を洗浄したカバーガラス上に少量滴下し、スピコートすることで PDI を γ -CD 薄膜 (厚さ: 200 nm) 中に希薄に分散させた試料基板 (<0.3 分子/ μm^2) を作製した。さらにこの基板を減圧条件下で 80°C の加熱処理を行い、可能な限り膜中の水分子を除去するとともに PDI と γ -CD が包接構造を形成するようにした。以上のように作製した試料に対し、単一分子蛍光分光による蛍光マルチパラメータ (蛍光強度、蛍光スペクトル、蛍光寿命、偏光度の時間変化) の計測を室温・高真空下で行った。励起光源には、CW レーザー (波長: 488 nm) あるいはピコ秒パルスレーザー (波長: 478 nm) を用いた。蛍光ブリンキングの解析には、ヒストグラム法で決定した on-time および off-time データに対して MLE-KS 法を適用し、KS 検定における有意水準である p 値の大きさとその精度をもとに、分布を最もよく再現するモデル関数を決定した。

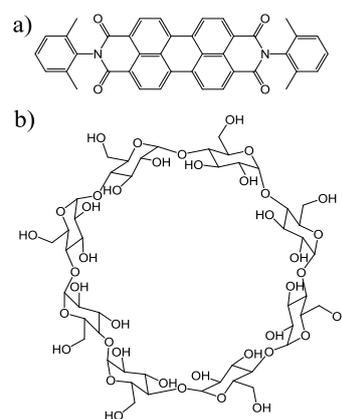


図 1 a) PDI と b) γ -CD の構造

【結果と考察】 図 2 に γ -CD 薄膜中に分散した PDI の蛍光強度と蛍光寿命の時間変化の一例を示す。 γ -CD 薄膜中のほとんどの PDI は、PMMA 中の場合と比べ、かなり高頻度なブリンキングを示した。これは γ -CD 薄膜中において、ブリンキングを引き起こしている過程の効率が PMMA 中に比べ、大幅に増大していることを示唆している。PMMA 中では、PDI は高励起三重項 (T_n) 状態から PMMA との電荷移動を起こすため、必然的に T_1 状態への項間交差を経由した反応となる[4]。このため、電荷移動が起こることによる蛍光寿命への影響は観測されない。 γ -CD 薄膜中の PDI の蛍光寿命は主に 4~5 ns 範囲で変動しており (図 2b)、これは γ -CD 水溶液中の値 (4.61 ns) とほぼ同程度であることから、この系でも PDI/PMMA 系と同様、 T_n 状態から反応が起こっていると考えられる。

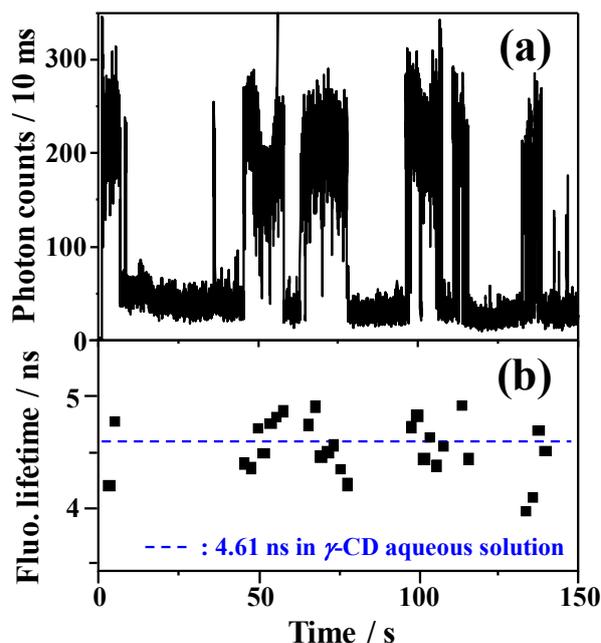


図 2 PDI の蛍光強度と蛍光寿命の時間変化

図 3 に 162 分子から得た on-time および off-time の CDF と MLE-KS 解析を行った結果を示す。 p 値として統計学的に十分な大きさの値は得られなかったが、対数正規関数が on-time 分布を、Weibull 関数が off-time 分布を最も良く再現した。これらの結果は PDI/PMMA 系の結果とは大きく異なっており、 T_n 状態から電荷移動とは異なる反応が起きている可能性が示唆された。当日の発表では、この反応機構について詳しく議論する。

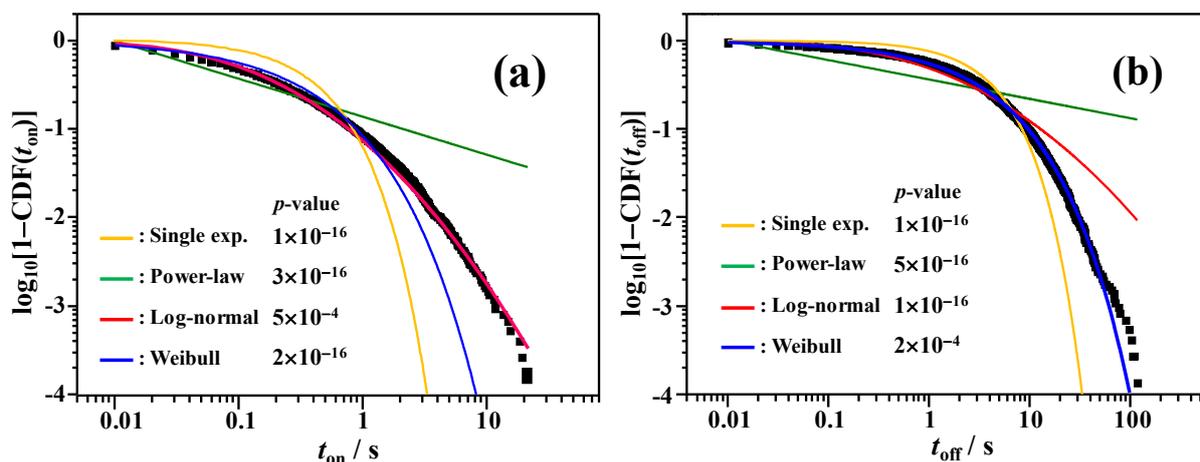


図 3 162 個の PDI 単一分子から得た a) on-time および b) off-time の累積度数分布。MLE-KS 解析により得られた各モデル関数のベストフィット曲線と p 値

[1] Riley, E.A.; Hess, C.M.; Whitham, P.J.; Reid, P.J. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184508.

[2] Hess, C.M.; Riley, E.A.; Reid, P.J. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 8905–8913.

[3] Wong, N.Z.; Ogata, A.F.; Wustholz, K.L. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21075–21085.

[4] Mitsui, M.; Unno, A.; Azechi, S. *J. Phys. Chem. C in press.*

大環状アルカン超薄膜の電子分光—凝集構造の基板表面依存性—

(東京農工大院工¹・東京農工大工²・東京農工大院 BASE³・理研⁴) ○中川真輝人¹、池田祥子¹、数馬杏子²、猪野貴士¹、関川諒¹、柳澤響²、尾崎弘行¹、遠藤理¹、荻野賢司³、土屋康佑⁴

Electron spectroscopy of ultrathin films comprising large cycloalkane molecules.

Aggregation dependent on the substrate surface

(¹Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol. (TUAT); ²Fac. Engin., TUAT; ³Grad. Sch. Bio-Appl. & Syst. Engin., TUAT; ⁴RIKEN) ○Makito Nakagawa¹, Shoko Ikeda¹, Kyoko Kazuma², Takashi Ino¹, Ryo Sekikawa¹, Hibiki Yanagisawa², Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹, Kenji Ogino³, Kousuke Tsuchiya⁴

30 前後の偶数炭素から成るシクロアルカンは結晶中で (CH₂)₄ を短辺とする長方形 (R4) 配座をとる [1]。炭素数がより大きくなると、孤立分子の王冠形・R5・正方形配座に対するエネルギーにほとんど差がなくなるが、グラファイト (0001) 面における C₄₈H₉₆ (COTC) 分子は R4 配座・flat-on 配向で配列し、このとき R4 の“長辺”は下地に平行でその zigzag 面が垂直な edged-on 配向を示す [2]。成膜分子が同じでも別の基板を用いれば異なる配座・配向が現れ、有機表面解析の標準試料やナノマテリアル創成のための素構造として利用できる可能性がある。本研究では、結晶学的表面を持たないステンレス (SUS) 基板 (S_I)、グラファイト (0001) 面に形成した 1,3,5-benzenetricarboxamide の異方性水素結合ネットワーク Warren truss (WT) [3] の単分子層 (S_{II}) および n-C₄₄H₉₀ (TTC) を flat-on 配向させた単分子層 (S_{III})、SUS 基板に TTC を直立させた結晶膜 (S_{IV}) を COTC の成膜基板として用い、超薄膜 I-IV の凝集構造を He* (2³S; 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) と He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) により検討した。表 1 に各膜の蒸着量 δ と成膜時の基板温度 T_p を示す。 δ の単位は、R4 配座・長辺が edged-on (分子全体が flat-on) 配向の単分子層の形成に要する量 flat-on monolayer (FML) である。

film	I	II	III	IV
δ /FML	15	2	4	10
T_p /K	120	300	145	120

図 1 に膜 I-IV の MAES・UPS の基板温度 T 依存性を示す。膜 I の $T = 120$ K の両スペクトルには基板が検出されず、基板が COTC で覆われていることが分かる。MAES では、R4 配座の分子全体が flat-on 配向、長辺が edged-on 配向の COTC 膜 V (170 K; 青) [3] の場合と同様、 σ_{2p} MO と pseudo- π ($p\pi$) MO に基づくバンド A・B、 $p\pi$ MO のみに基づくバンド C、 σ_{2s} MO に基づくバンド D が強調されるが、膜 V の MAES よりバンド A に対するバンド C の相対強度 I_C/I_A が大きいため、分子全体も長辺も tilted-on 配向 (下地に長辺が平行で長方形・zigzag が傾く) を取ると考えられる。一方、膜 I の 120-210 K の UPS は膜 V の UPS との対応が良くない。これは、2 次電子がつくる空準位のバンド X_i が弱く観測され、被占軌道に基づくバンドに重なるためであり、さらに分子が R4 とは若干異なる配座をとる可能性がある。後述のようにバンド X_i は基板 S_{IV} のような n-アルカン結晶膜の UPS (・MAES) で特異的に観測され [4]、また、膜 I の MAES でもバンド X_i が明瞭にみられることから、膜 I では高秩序を有する長い (CH₂)_m が充填しているはずである。ところが 300 K になると、両スペクトルのバンド X_i が消え、MAES ではバンド B が消失するとともに I_C/I_A が増大し、UPS では 120 K の MAES および膜 V の UPS のバンド A-C に対応する構造が出現する。これらの変化は、分子全体が edged-on 配向、長辺が flat-on 配向に向かい、(低温で別の配座であったとしても) R4 配座となったことを示唆する。320 K に昇温すると I_C/I_A が幾分増大し膜 V を 310 K に昇温した場合 (赤) [3] と同程度になるので、長辺は平行、短辺は垂直に近いと考えられる。しかし長辺が edged-on 配向へ向かうと He* は σ_{2p} MO と相互作用しにくく、 $p\pi$ MO と相互作用しやす

くなるので、両タイプの MO が寄与するバンド A・B の強度は変化しないと予測されるにもかかわらず、バンド B はピークを失う。膜 I を 300 K に戻せば I_C/I_A は元に戻り、120 K に冷却すると I_C/I_A はさらに減少して長辺の配向は *edged-on* へ向かうが、バンド B は甦らない。

膜 II と膜 III は下地が全く異なる (S_{II} : カルバモイル基が露出した微傾斜ステップ; S_{III} : *flat-on* TTC のカラム構造) にもかかわらず、膜 III の MAES・UPS にバンド X_1 がみられる他は、各スペクトルが膜 V の場合と対応するバンドと互いに似た T 依存性を示す。昇温前の I_C/I_A は膜 I よりも低温の膜 V の場合に近く、長辺の配向は *edged-on* (寄りの *tilted-on*) である。320 K への昇温で MAES のバンド B が消失し I_C/I_A が増大して長辺が *flat-on* に近づくが、300 K に戻すとバンド B が復活し I_C/I_A は元に戻る。

基板 S_{IV} の MAES はメチル末端が膜面に露出した表面に特有な著しく強調されたバンド M を [4]、UPS は明瞭な結晶性バンド X_1 - X_5 を有する。120 K に冷却した S_{IV} 上に形成した膜 IV の UPS には TTC とは強弱の異なるバンド X_2 - X_5 が現れ、COTC の長辺が TTC 結晶様の高秩序凝集構造をとることを示すが、MAES には膜 I と似た相対強度のバンド A-D が現れ、長辺が *tilted-on* で配向することを意味する。300 K に昇温すると MAES は一見メチル表面に似た強度分布に激変するが、6.4-5.2 eV に他膜では見られないバンド Q が出現する。これは短辺に大きな分布を持つ MO に基づき、COTC は分子面と長辺を下地に立てた *standing* 配向になったと考えられる。Q 以外の MAES の構造は S_{IV} のメチル表面の場合と似るが、UPS で明瞭化したバンド X_2 - X_5 の形状は下地のものとは異なる。さらに 310 K まで昇温して 300 K に戻すと、MAES が S_{IV} のものと似てくる。TTC の一部が膜面に現れ、メチル末端を露出した可能性を考えている。

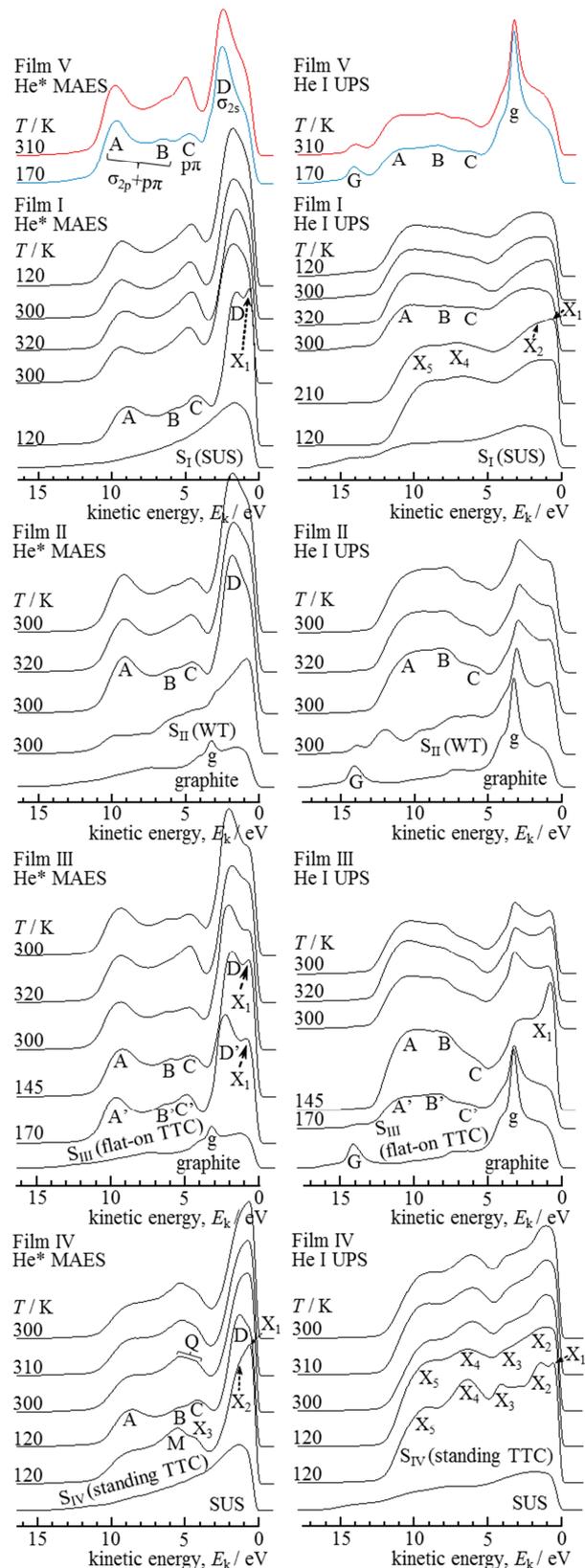


図1 膜 I-IV の He* (2^3S) MAES と He I UPS の基板温度 T 依存性。最上段はグラファイト上の COTC 膜 V のスペクトル [2]。

[1] P. Groth, *Acta Chem. Scand. A*, **33**, 199 (1979). [2] S. Yamazaki et al., *Chem. Lett.*, **42**, 1048 (2013). [3] S. Yamazaki et al., *J. Chem. Phys. C*, **117**, 9652 (2013). [4] H. Ozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5735 (1990).

3P064

Si(110)-16×2 シングルドメイン清浄表面上に作製した SiO₂ 超薄膜の 表面界面組成と表面局所価電子状態

¹愛媛大学理学部化学科、²高エ研物構研、³総研大

○垣内拓大¹、池田恭平¹、長岡伸一¹、間瀬一彦^{2,3}

Surface and Interface Chemical-States and Local Valence Electronic Structures of Ultrathin SiO₂ Films Fabricated on Clean Si(110)-16×2 Single Domain Surface

¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Ehime University, ²Institute of Materials Structure
Science, KEK, ³SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies)

○Takuhiro Kakiuchi¹, Kyohei Ikeda¹, Shin-ichi Nagaoka¹, and Kazuhiko Mase^{2,3}

1. 序

Si(110) 清浄表面は、16×2 表面超構造を示すシングルドメイン (SD) 構造を形成し、表面のホール移動度が Si(100) 面と比較して約 2 倍高いことから、次世代 MOS-FET (金属酸化物半導体電界効果トランジスタ) の基板材料として注目を集めている [1]。近年、Si(110)-16×2 SD 清浄表面に対して 5 つの化学的環境の異なる表面サイト (SC1–SC5) および 4 つの表面準位 (S₁–S₄) が存在することが明らかにされ、Adatom-Buckling (AB) モデルが提唱された [2]。一方で、その上に作製した SiO₂ 超薄膜 (SiO₂/Si(110)) の表面界面の化学組成を明らかにした例は少なく、さらにその表面局所価電子状態を明らかにした研究はない。そこで本研究では、X 線光電子分光法および Si-L₂₃VV オージェ電子-Si-2*p* 光電子コインシデンス分光法を用いて、SiO₂/Si(110)の表面界面化学組成および表面局所価電子状態の膜厚依存性の解明に取り組んだ。

2. 実験

すべての測定は、放射光施設 Photon Factory の BL-11D に設置した電子-電子-コインシデンス (EEICO) 分光装置[3]を用いて行った。Si(110)-16×2 SD 清浄表面は、到達圧力 3.0×10⁻⁸ Pa の超高真空槽内で[11̄2] 方向に通電し、1250°Cでフラッシング、930°Cで 3 秒間のアニール、60 秒かけて 660°Cまで下げたのち 30 秒間のアニール、650°Cまで下げて 10 分間のアニールを行うことにより作製した [1, 2]。Si(110)-16×2 SD 清浄表面を 650°Cに通電加熱しながら、O₂ (純度: 99.5%) を 0.3 kLangmuir (L, 1 L = 1.33×10⁻⁴ Pa · sec)、1 kL、6 kL、36 kL 導入して SiO₂ 超薄膜 (SiO₂/Si(110)) を作製した。0.3 kL、1 kL、6 kL、および 36 kL の O₂ を曝露で作製した SiO₂ の膜厚は、Si 2*p* 光電子スペクトル (PES) における Si⁰ 2*p*、Si⁴⁺ 2*p* ピーク強度から[4]、それぞれ 1.2 Å、1.7 Å、2.4 Å、および 5.3 Å と見積もった。SiO₂ の 1 層の膜厚はおおよそ 1.5 Å であるため[5, 6]、これらの膜厚はそれぞれ SiO₂ 0.8、1.1、1.6、および 3.5 層に対応する。

3. 結果と考察

Si(110)-16×2 清浄表面、膜厚 1.2 Å および 膜厚 5.3 Å の SiO₂/Si(110)超薄膜の Si 2*p* 光電子スペクトル (PES) を図 1 に示す。Si 2*p* ピークを Voigt 関数によってフィットした結果、SiO₂/Si(110)超薄膜では Si(110)-16×2 の清浄表面の表面サイトは消失し、SiO₂ の Si⁴⁺、SiO₂/Si 界面の Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si 面の Si⁰ 成分が現れた。ここで Si の価数は、Si に結合した酸素の数を示す。図 1 中に示

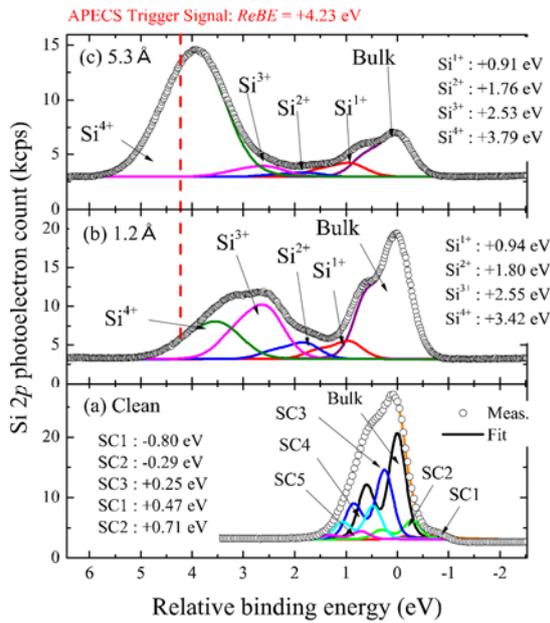


図 1. (a) Si(110)-16×2 清浄表面、(b) 膜厚 1.2 Å、(c) 膜厚 5.3 Å の SiO₂/Si(110)超薄膜試料の Si 2p 光電子スペクトル。

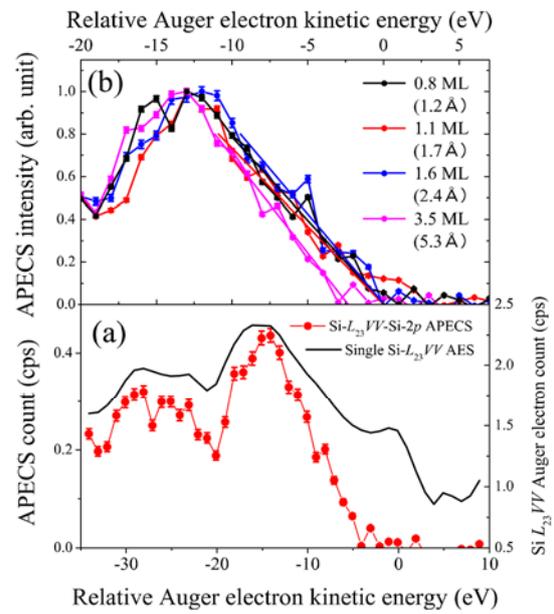


図 2. 膜厚 1.2、1.7、2.4、5.3 Å の SiO₂/Si(110) 超薄膜試料の Si-L₂₃VV オージェ電子-Si⁴⁺-2p 電子コインシデンススペクトル。

した破線 (Relative Binding Energy ($ReBE$) = +4.23 eV) は、Si-L₂₃VV オージェ電子-Si⁴⁺-2p 光電子コインシデンススペクトル (Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS) 測定のトリガーシグナルに用いた光電子成分の位置を示す。膜厚 1.2、1.7、2.4、5.3 Å の SiO₂/Si(110)超薄膜において、トリガーに用いた Si⁴⁺由来の光電子成分はいずれも 97%以上であった。

膜厚 5.3 Å の SiO₂/Si(110)超薄膜から得られた Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS (●と実線) と通常のオージェ電子分光法で得られた Si L₂₃VV オージェ電子スペクトル (実線、singles Si L₂₃VV AES) を図 2(a)に示す。Singles Si L₂₃VV AES が Si⁰、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺サイトから放出された Si⁰、Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺、Si⁴⁺ L₂₃VV AES の和であるのに対し、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS は表面 Si⁴⁺成分のみを選別した表面最上の SiO₂層の Si⁴⁺ L₂₃VV AES に対応する [7, 8]。膜厚 1.2、1.7、2.4、5.3 Å の SiO₂/Si(110)超薄膜の Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS を図 2(b)示す。SiO₂の膜厚が 5.3 Å よりも薄くなると、Si-L₂₃VV-Si⁴⁺-2p APECS の高運動エネルギー側のカットオフ ($AeKE_{cutoff}$) が +2.3 ± 0.6 eV 程度高運動エネルギー側にシフトした。 $AeKE_{cutoff}$ の高運動エネルギー側へのシフトは、価電子帯上端 (VBM) のフェルミ準位側へのシフトを反映しており [7, 8]、本測定結果は SiO₂超薄膜の膜厚が 2 層以下になると VBM が最大 1.4 ± 0.3 eV 程度高フェルミ準位側にシフトしていることを示す。これは、SiO₂に隣接する Si¹⁺、Si²⁺、Si³⁺サイトが増えるためと考えられる [7, 8]。

References

- [1] Y. Yamada *et al.*, Phys. Rev. B **76**, 153309 (2007). [2] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 245304 (2009). [3] T. Kakiuchi *et al.*, J. Vac. Soc. Jpn. **51**, 749 (2008). [4] F. J. Himpsel *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 6084 (1988). [5] D.-A. Luh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 3014. [6] J. H. Oh *et al.*, Phys. Rev. B **63** (2001) 2053100. [7] T. Kakiuchi *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn. **80**, 084703 (2011). [8] T. Kakiuchi *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn. **81**, 074706 (2012).

3P065

溶存酸素濃度に対する超微細酸素気泡の影響
(筑波大学数理物質系) ○西村 賢宣、新井 達郎

The affect of nanobubbles on the concentration of dissolved oxygen molecules
(University of Tsukuba) ○Yoshinobu Nishimura, Tatsuo Arai

【序】超微細気泡発生装置によって水中で作られた気泡は、時間とともに大気中へ放出されて消滅するが、特定の無機塩を含む水溶液では気泡の融合が妨げられることによって消滅するまでの時間がより長くなることが報告されており[1]、主に気泡融合を直接観察することによって研究がなされてきた。一方、この現象は気体の溶存濃度の変化とも考えることができるため、溶存濃度の経時変化を測定することによっても観測することが可能である。しかし、従来の方法では電極を使った酸素濃度型や試薬を使った方法等を使ってきたので、固液界面の影響や水溶液を攪拌する等、気泡の存在状態に影響を与えずに測定することは困難であった。そこで、対象とする気体を酸素に限定して、それが励起状態を消光する反応に基づく非接触法によって、溶存酸素濃度の時間変化を調べてきた[2]。無機塩を含む水溶液では、溶存酸素濃度の経時変化は大きく3つの時間領域に分類することができる。超微細気泡発生装置を停止させた直後では、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ を越えるほどの溶存酸素濃度があり、数分後には $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ にまで急激に減少する(P1)。それにつづく期間では、 $0.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ から $1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$ の範囲を不規則に変化する状態となり、10時間ほど継続する(P2)。この期間は無機塩の種類によらず観測され、無機塩が無い場合には観測されない。それにつづいて、溶存酸素濃度が指数関数で減少する期間となり(P3)、その寿命は無機塩の種類に依存する。P3 については分子状酸素が一分子的に大気中へ放出される現象を想定し、それに無機塩の効果があるとすれば説明することは可能である。しかし、P2 における溶存酸素濃度の増減については単なる大気中への放出過程だけでは説明することができず、酸素分子の無機塩水溶液中における存在状態を考慮する必要があり、酸素気泡と酸素分子の反応性の違いに着目している。

今回、P2 で生じている現象を説明するために、気泡融合過程における無機塩の効果とともに、酸素分子の反応性について議論する。

【実験】超微細気泡発生装置(MA5S, アस्प製)を用いて超微細酸素気泡を発生させ、エオシンY(EY^{2-})を含む水溶液中に導入した。この試料の入った石英セルは大気中に開放しており、過渡吸収測定装置を使って EY^{2-} の励起三重項状態(${}^3\text{EY}^{2-*}$)の寿命を観測し、酸素の水中における拡散律速速度定数から溶存酸素濃度を決定した。無機塩水溶液としては、 0.4 M KCl , 0.5 M NaCl , $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ を調製して使用した。

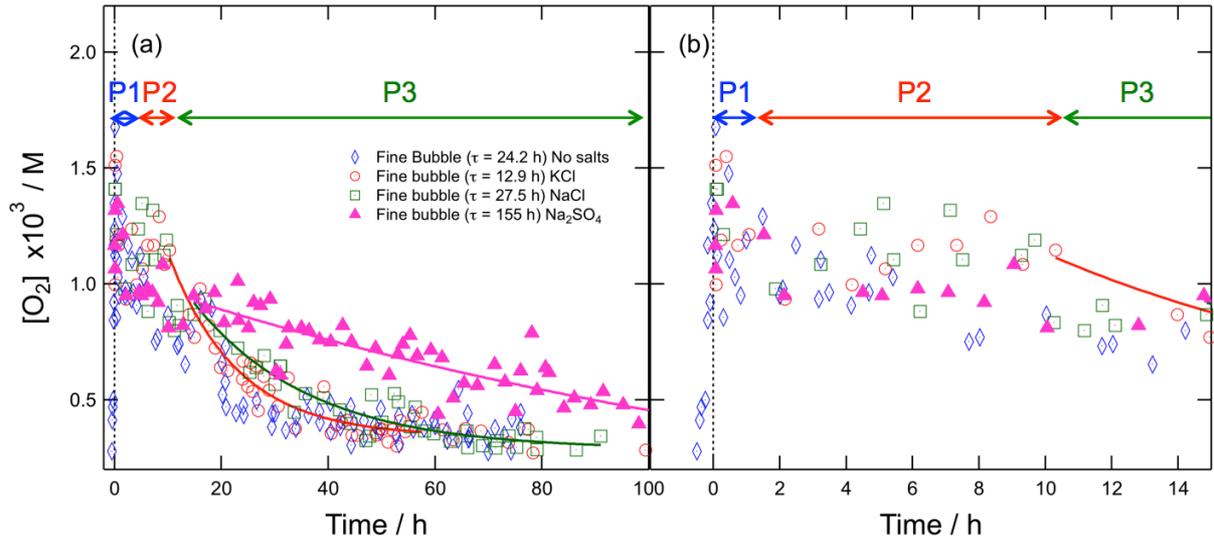


Fig. 1. Changes in $[O_2]$ in the presence of KCl, NaCl or Na_2SO_4 .

【結果と考察】 Fig. 1 に示すように、P1 と P2 では無機塩の種類によらずほぼ同様な溶存酸素濃度の時間変化が観測されたが、P3 における指数関数的な濃度変化においては明確な違いが観測され、KCl, NaCl, Na_2SO_4 の順に溶存酸素濃度の減少速度は遅くなった。しかし、無機塩がない場合には P2 を明確には確認することができず、溶存酸素の存在形態（単分子酸素および酸素クラスター）に無機塩が大きな影響を与えていると推測される。大気中への放出が生じているにも関わらず、見かけの酸素濃度が増加している現象を説明するために、反応性に違いのある酸素分子を仮定する。例えば、単分子で溶解している酸素分子の消光反応効率は高いが、酸素クラスター表面の酸素分子では低いとすると、酸素クラスターから酸素分子が放出されることによって、見かけの酸素濃度の増加を説明することができる(Fig. 2a)。また、酸素クラスターが融合する時には、その境界に液膜が形成されるため、無機塩による影響を想定することが可能となる(Fig. 2b)。

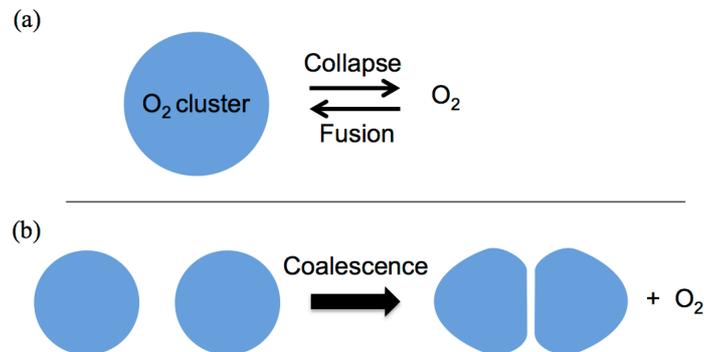


Fig. 2. Mechanism of molecular oxygen formation by (a) collapse and (b) coalescence.

[1] V. S. J. Craig, B. W. Ninham and R. M. Pashley, *Nature*, **364** (1993) 317-319.

[2] <http://dx.doi.org/10.5857/RCP.2013.2.3.72>

変位電流法によるフタロシアニンの電荷注入障壁測定

(兵庫県立大院・物質理) ○吉田 恵亮, 佐藤 井一, 田島 裕之, 宮尾 文啓

Determination of charge injection barrier of Phthalocyanine

(University of Hyogo) ○Kesuke Yoshida, Seichi Satou, Hiroyuki Tajima,

Fumitaka Miyao

【序】有機半導体/金属電極の電荷注入障壁を調べることは、有機半導体デバイス作製するにあたり重要である。電荷注入障壁は、通常、分光測定によって得られる仕事関数を用いて推定される場合が多いが、実際はトラップ等の影響も受けるため、実デバイスを用いて決定することが望ましい。そこで本研究では変位電流法を用いて金属/フタロシアニン間の電荷注入障壁を求めた。

【実験】100nm の酸化膜付きシリコン基板の裏側の酸化膜を、フッ化水素酸を用いて除去し、銀を真空蒸着した。表側には 100nm のメタルフリーフタロシアニンを真空蒸着し、その上に 7.1mm² の電極を真空蒸着した (図 1(a))。電極と酸化膜の間に有機物を挟まない場合は一般的なコンデンサとなり、印加速度が一定ならば一定の電流が流れる (図 1(b))。有機物を挟んだ場合は、直列につないだコンデンサとみなせる (図 1(c(i)))。注入障壁以上の電圧を印加すると、有機物の中に電荷が注入される (図 1(c(ii)))。印加電圧が注入障壁以下では、有機物の中にキャリアが入らない (図 1(c(iii)))。変位電流を積分すると、蓄積された電荷が分かる。そこから、有機層に印加された電圧 V_i 、注入電荷 ΔQ を求め、 V_i に対し ΔQ を表すことで電荷注入障壁が分かる。

蓄積電荷を求めるために、図 1(d)に示す 4つの電圧印加パターン (PZ、NZ、ZP、ZN) を用いて変移電流測定を行った。

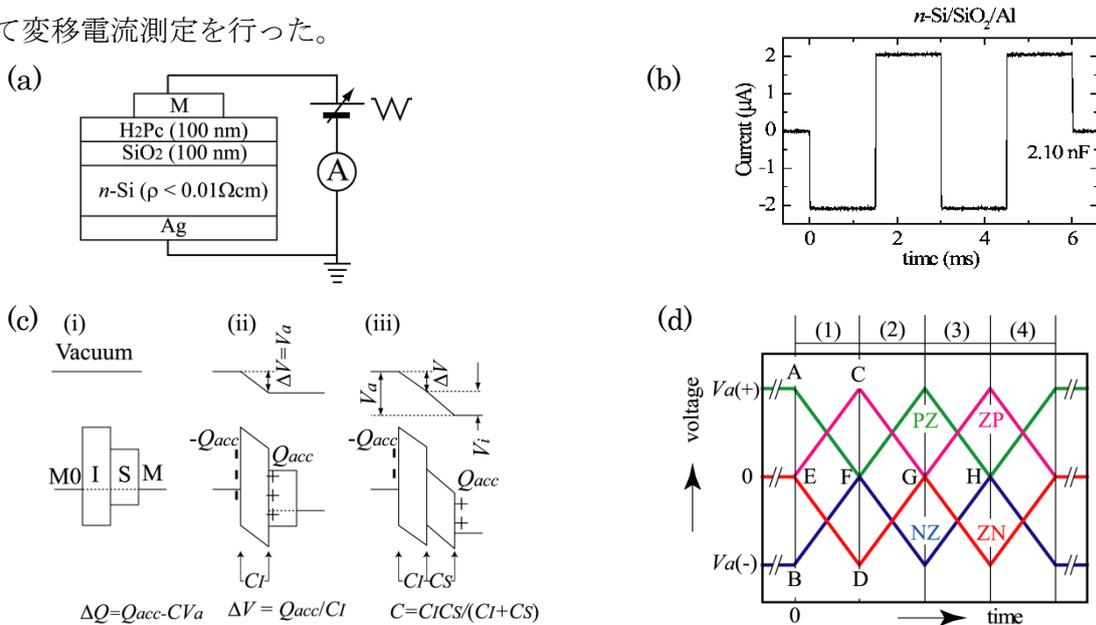


図 1. 変位電流法についての概略図 (a)試料の構造 (b)コンデンサの変位電流 (c)電圧印加によるキャリア注入の図 (d)測定時の印加電圧

【結果と考察】最大(最小)印加電圧が±0.5Vの時、ステップ状の電流応答が観測された(図2(a))。これは電荷がほとんど注入されていないことを示している。最大(最小)印加電圧が±4Vの時は±0.5Vの時と比べて電流が増加している(図2(b))。この増加分が有機層へのキャリアの注入である。-9.5Vの時は電子の注入を観測している(図2(c))。

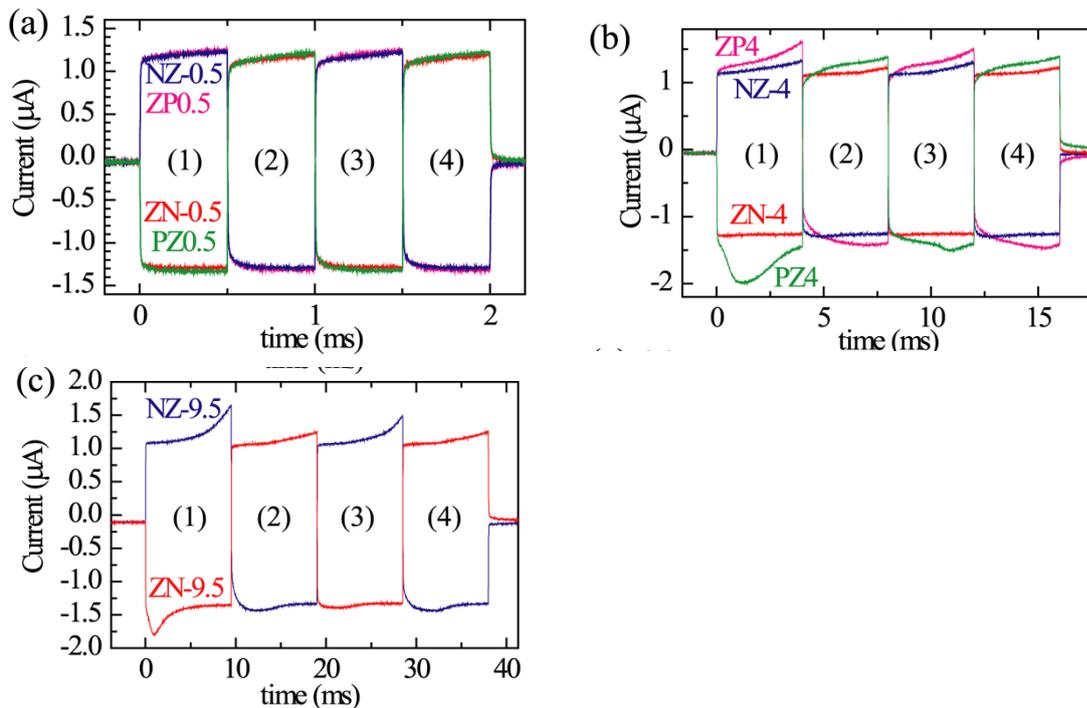


図2. Ag / n-Si / SiO₂(100 nm) / H₂Pc(100 nm) / Ag(50 nm)の変位電流応答 (a)±0.5V印加、(b)±4.0V印加、(c)-9.5V印加

図3の右側のグラフは有機層に印加された電圧 V_i と注入電荷量 ΔQ をプロットしたものである。このグラフからホールの注入障壁は0.4V、電子の注入障壁は1.8Vと見積もることが出来る。この値はフタロシアニンのエネルギーダイアグラムの値とも一致している。講演時には、金属フタロシアニンを用いた結果についても報告する。

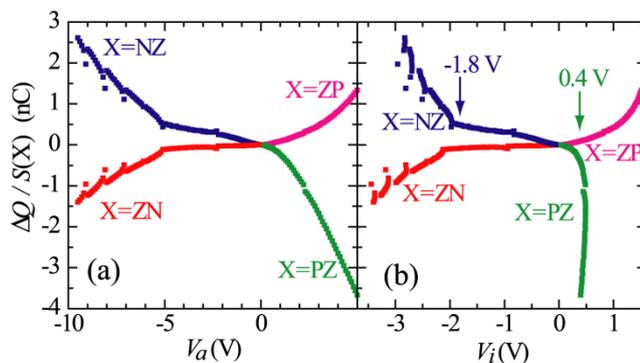


図3. 印加電圧 V_a と有機層に印加された電圧 V_i に対しての注入電荷量のグラフ

3P067

P3HT/PCBM における電荷分離機構

(東京大学院・工学部¹, 独立行政法人科学技術振興機構 CREST, JST²) ○幸田 奨平^{1,2}, 藤井 幹也^{1,2}, 山下 晃一^{1,2}

The charge separation and the charge transfer at P3HT and PCBM

(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo¹, CREST, JST²) ○Shohei Koda^{1,2}, Mikiya Fujii^{1,2}, Koichi Yamashita^{1,2}

【序】

太陽電池は化石燃料に代わる代替エネルギーの1つのエネルギー装置として注目されている。特に有機薄膜太陽電池はフィルム上にインク状の太陽電池を塗布して生産することで低コストかつ大量生産可能であり、軽量で柔軟性があるため、ほとんどの場所で発電可能であると考えられている。しかし、最大の課題として変換効率がシリコン系の無機系太陽電池と比べると低く、11%程度に留まっている[1]。変換効率の向上が難しい理由の1つとして、電荷分離の機構が明らかでなく、どのような因子が関係しているかはっきりしていない点がある。有機薄膜太陽電池は電子受容体(アクセプター)と電子供与体(ドナー)で主に構成されており、両者が相互に混ざり合ったBHJ構造が主に採用されている。BHJ構造における互いの分子構造や相性の良さなどが変換効率に大きく寄与しているため、一概に電荷分離機構・電荷移動過程を表せないものとなっている。

ここで有機薄膜太陽電池の簡単な動作原理を説明すると(1)電子供与体の光励起と励起子生成, (2)励起子の電子供与体・電子受容体界面への拡散, (3)界面における電荷分離と電荷生成, (4)電荷の拡散, (5)電極における電荷捕集, という複数の素過程からなっている。さらに(3)の部分については界面における電荷移動で熱緩和を起こした後に電荷が分離するクールプロセスと熱緩和が起こらず, そのまま電荷分離するホットプロセスの2種類のパスが考えられている。そこで, 本研究では界面がはっきりと分かれた構造と実際のBHJ構造に近い混合構造を作成後, 励起状態計算や電荷分離過程の考察を行い, 界面における電荷分離過程に及ぼす影響を明らかにし, 有機薄膜太陽電池の電荷分離機構の理解を目的とした。

【研究方法】

電子受容体と電子供与体は有機薄膜太陽電池で最もよく扱われ, 実験値が多く報告されているPCBM, P3HTを用いた。BHJ構造に近い構造を作るために分子動力学計算を用いて, シミュレーションを試みた。構造に用いたP3HTとPCBMの数は48個と144個で行い, セルの大きさは実験値で見積もられている値と一致するように調整した[2]。力場については両者ともOPLS-AAを用いた[3][4]。P3HT, PCBMがともに順序良く整列して, 界面がみえる構造を作成後, 構造最適化計算を行ったのが図1(bilayer)になる。(a)の上側がPCBM, 下側がP3HTとなっている。図1のP3HT部分をランダムに傾かせた後, 周期境界条件をいれ希薄高温条件下でのNVT計算をし, 再度構造最適化計算を行ったセルが図1(inter mix)となる。

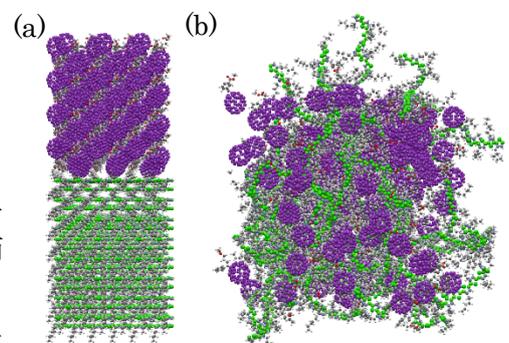


図1(a) bilayer (b) inter mix

各セルで P3HT 5 分子と PCBM 1 2 分子を選択し、側鎖を水素原子に置換後、励起状態計算を行った。さらに長距離的な作用を考えるために、選択した P3HT 5 分子は変更せずに PCBM 1 2 個を変更していき、6 組の組み合わせについてそれぞれ励起状態計算を行った。得られた計算結果について、励起エネルギーと電子-正孔間距離、電子と正孔の存在分布についてまとめた。計算パッケージは MD 計算には GROMACS[5]を用いて、励起状態計算は MOLDS で半経験的手法である PM3/CIS を行い、励起状態を 7225 準位求めた。

【結果と考察】

分子動力学計算によって、P3HT と PCBM が良く混合されたセルが得られたことが図 1 より明らかである。P3HT は PCBM に沿って形を変えている構造などが見られた。励起状態計算によって得られた結果のうち、bilayer の P3HT 内で励起が起こっているものを電子供与体の結晶層におけるピークとみなして 600nm にシフトした。電荷密度軌道から、電子・正孔間距離を求め、励起エネルギーとプロットしたものと再配向エネルギー

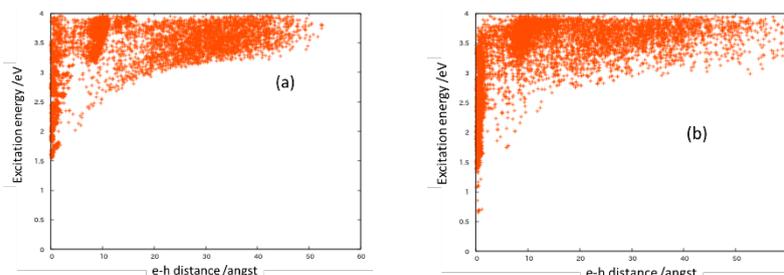


図 2(a)bilayer (b) inter mix

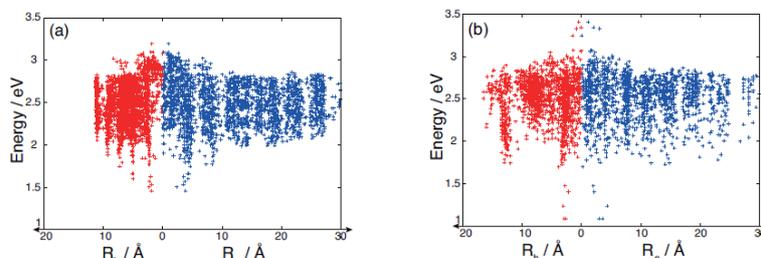


図 3(a)bilayer (b) inter mix

を考慮した励起エネルギーとプロットしたものを図 2 に示す。両者とも低い準位から 1152 準位についてプロットした。Inter mix の方が、bilayer よりも全体的にエネルギーが低くなっているが、プロットがまばらになっていることが分かる。よって、inter mix では低励起エネルギーで電荷分離が起こるが、電荷移動という点では bilayer のほうが優れることが分かる。個別の軌道のいくつかは当日のポスターで示す。さらに界面からの電子と正孔の分布を、図 3 に示した。界面の位置については最低エネルギーでの電子と正孔の midpoint を横切る平面を選択した。正孔の移動度は bilayer ではとても密になっているのに対して、inter mix では電荷分離が阻害されるような空白が存在し、空間的に再結合しやすくなっていることが分かる。電子の移動度は bilayer でも inter mix でも距離が長く、全体的に密なプロットをしていることが分かる。これは PCBM が球状なため、電子の移動時に PCBM の向きに依存しにくいからだと考えられる。

【参考文献】

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 41). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 21, 1 (2013)
- [2] Machui F, Rathgeber S, Li N, Ameri T, Brabec C, *J. Mater. Chem*, 2012, 22, 15570-15577
- [3] PCBM, JPC, 2010, 114, 20479
- [4] P3HT, JPCV, 2010, 114, 1591
- [5] Berendsen, et al., *Comp. Phys. Comm.* 91, 43-56, (1995)

ナノケーブルの電子構造・幾何構造の第1原理計算による検討

(東京農工大院工¹・東京農工大工²・北里大理³)○猪野貴士¹、奥田昌平¹、秋田哲平²、尾崎弘行¹、長谷川真士³

Electronic & geometric structures of various nanocables studied by the first-principles calculations

(¹Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol., ²Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol., ³Sch. Sci., Kitasato Univ.) ○Takashi Ino¹, Shohei Okuda¹, Teppei Akita², Hiroyuki Ozaki¹, and Masashi Hasegawa³

積層型デバイスの構成ユニットや配線材料への利用が検討される共役ポリマーの特性は、化学式はもとより立体配置・配座に依存するが、その基礎研究は複雑な側鎖を持ち主鎖の立体配置・配座が揃っていない試料あるいは不純物や下地の荒さの影響を避け難い薄膜試料に対して行われてきた。われわれは、単純化と共役鎖の高度秩序化が可能な系として、立体構造が規定された共役鎖の配列であるナノケーブル (NC) を構築し、化学・幾何・電子構造の相関とその制御要因の解明を目指している。

NC 設計の出発点は、共役アルカジインの単分子層重合で生成する、アルキル (R) 鎖の並びをポリジアセチレン (PD) 鎖で架橋したタイプのナノワイヤ NW_{PD} である [1,2]。 NW_{PD} の欠点である異性化を抑制し電子構造の制御因子を増やすために R 鎖を複数の共役鎖で架橋して NC 化を行う。共役鎖が PD の NC_{PD} 、ポリアセチレン (PA) の NC_{PA} 、PA と PD を交互に配列した $NC_{PA/PD}$ を実験的に比較することを計画しているが、 NC_{PA} と NC_{PD} はモノマーの合成途上であり、計算による検討を先に行った。共役鎖を繋ぐ $R = C_nH_{2n}$ の n を変えた各種 $NC(n)$ およびその部分構造と見なせる $NW_{PD}(n)$ と $NW_{PA}(n)$ に対して、C 原子を同一平面に保持して 2 次元または 1 次元の周期的境界条件を課し、構造最適化を BLYP/6-31G レベルで、電子構造の算出を B3LYP/6-31G レベルで行った。

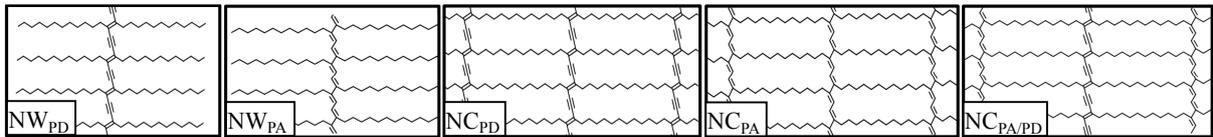


図 1 に NW の共役鎖方向の周期 b および共役鎖と R 鎖との交差角 θ を示す。 $NW_{PD}(12)$ の $b = 4.97 \text{ \AA}$ 、 $\theta = 99.3^\circ$ は $NW_{PD}(16)$ オリゴマーの STM 像 [2] と矛盾しない。全体的傾向として n 増大により両 NW の θ が著しく減少して直角に近づき b も微増して R 鎖同士が離れることを示すため、これらの変形は伸張する R 鎖同士間に蓄積する立体反発を減じているように思われる。 n の小さなときは特に b が NW_{PA} と NW_{PD} で正反対の変化を示す。 PA に Me、 Et が導入されると b が増大し、 C-C 結合がかなり伸び ($1.417 \text{ \AA} \rightarrow 1.465 \text{ \AA} \rightarrow 1.501 \text{ \AA}$)、 C=C はほぼ変化せず、 $\angle CCC$ が減少する ($124.7^\circ \rightarrow 120.5^\circ \rightarrow 118.9^\circ$)。 $NW_{PA}(1)$ の $\alpha\text{-H}_2$ と PA-H 間、 $NW_{PA}(2)$ の $\beta\text{-H}_2$ と PA-H 間の立体反発が同程度であるため、 $n = 2$ まで似たような変形を受ける。 PD の Me 化では b が減少するが、 Me を Et に変えてもあまり変化しない。 C=C は Me 化で幾分増大するが、 C-C と C≡C はほとんど変わらず、 $\angle CCC$ も Me 化時のみ 4° 以上減少する。

図 2 に NC の b と θ を示す。 $NC_{PA/PD}(12)$ に対する値と 3 種の実験値 (表 1) との対応は良好である。 $b \cdot \theta$ の変化も NW の場合と似た傾向を示す。 $NC_{PA}(2) \rightarrow NC_{PA}(4)$ の例外的挙動は、 $NC_{PA}(2)$ での強い CH_2 間立体障害が大きめの b を与え、 $NC_{PA}(4)$ で立体障害が緩和されることで b が元に戻ることに基づく。 同じ n では $b \cdot \theta$ は大きい方から順に NC_{PA} 、 $NC_{PA/PD}$ 、 NC_{PD} であって $NC_{PA/PD}$ の値は NC_{PA} 、 NC_{PD} の値の中間より NC_{PA} 寄りであり、系の 2 次元化が PA 鎖より PD 鎖に大きな変形を強いていることになる。

各 NW・NC の HOMO・LUMO ($NC_{PA/PD}$ の場合は PA・PD 性 ($NC_{PA/PD}^{PA}$ 、 $NC_{PA/PD}^{PD}$) ごとに最高被占・最低未占のもの) のエネルギー $\varepsilon_H \cdot \varepsilon_L$ を図 3 に、 HOMO-LUMO エネルギーギャップ E_g を図 4 に示す。全ての n で $NW_{PA}(n)$ が $NW_{PD}(n)$ より高い HOMO を、 $NW_{PD}(n)$ が $NW_{PA}(n)$ より低い LUMO を持つこと、また、無置換 PA・PD でもこの大小関係は同じであるから、R 鎖の導入が高い PA 性 HOMO の原因ではないことには注意を要する。しかし HOMO・LUMO の相対位置は R 鎖導入により改変を受け、 $E_g(PA)$

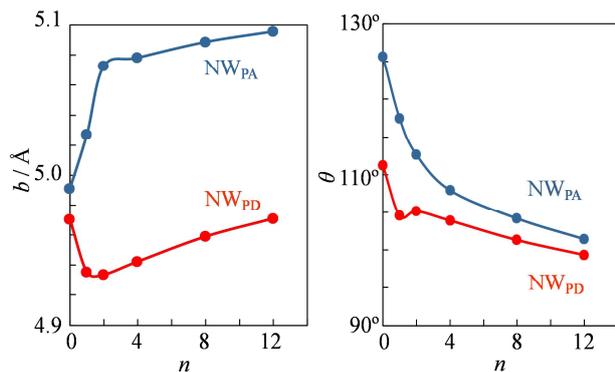


図1 NW_{PA}・NW_{PD}の最適化構造。b・θのn依存性。

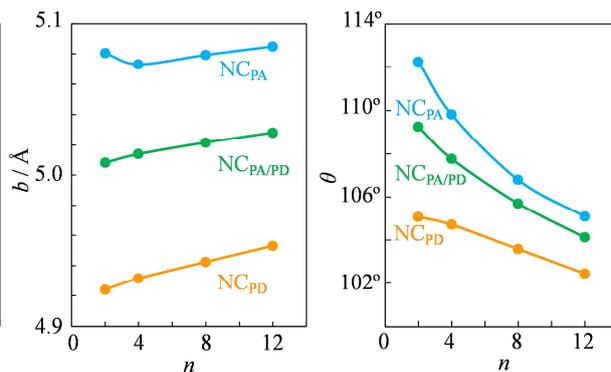


図2 NC_{PA}・NC_{PD}・NC_{PA/PD}の最適化構造。b・θのn依存性。

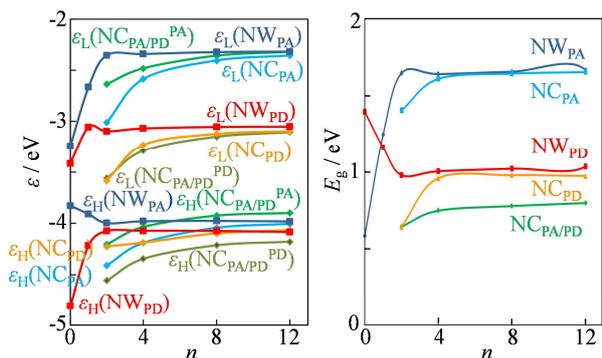


図3 各NW・NCにおけるPA性・PD性HOMO・LUMOのエネルギーε_H・ε_Lのn依存性。

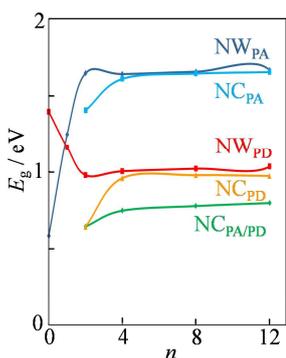


図4 各NW・NCのHOMO・LUMOエネルギーギャップE_gのn依存性。

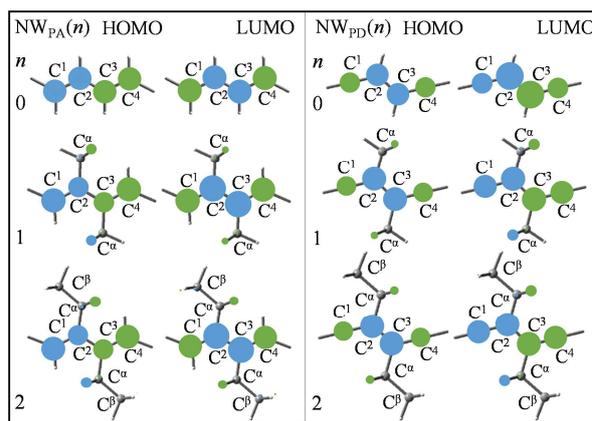


図5 NW_{PA}(n)・NW_{PD}(n) (n=0-2)のHOMO・LUMO。

$\ll E_g(\text{PD}) \rightarrow E_g(\text{NW}_{\text{PA}}(1)) > E_g(\text{NW}_{\text{PD}}(1))$ のような劇的な変化が生じる。この主な原因は主鎖のπ電子系とR鎖の擬π電子系の混合にあるはずで、その効果を波動関数(図5)にみることができる。NW_{PA}(0)→NW_{PA}(2)でのLUMOの著しい不安定化は、C²-C³距離増大によるC²-C³結合性の低下と∠C¹C²C³の減少によるC¹-C³反結合性の増大と関係があり、HOMOの安定化はC²-C³反結合性の緩和がC¹-C³反結合性の増大を上回ると考えればよい。また、NW_{PA}ほど結合交替が進まないNW_{PD}の場合は、NW_{PD}(0)→NW_{PD}(1)でのみ∠C¹C²C³が著しく減少することがLUMO・HOMOに対してC¹-C³反結合性を増大させε_H・ε_Lの上昇をもたらすこと、NW_{PD}(1)→NW_{PD}(2)では∠C¹C²C³が変わらず、C²=C³がわずかに伸びることがC²=C³間が反結合的なLUMOを弱く安定化し、結合的なHOMOを弱く不安定化すること、を矛盾なく説明できる。n≥4ではε_H、ε_L、E_gはそれほど変わらなくなる。

各NCのε_H、ε_Lはn=2→4でかなり不安定化する。その後の不安定化は緩やかでE_gはほぼ一定となる。NCのE_gは母体NWの値に依存し、n=1と2でε_Lが急上昇したNW_{PA}をNC_{PA}化してもE_gは小さくならず、E_gを下げるにはε_Lが低いNW_{PD}の利用が得策である。最小のE_gは意外にNC_{PD}(2)で得られるが、ほぼ同じE_gのNC_{PD/PA}(2)とともに実験的構築は容易でない。しかしNC_{PA/PD}の場合はnを(実験が可能な)10以上に設定してもE_gはあまり変わらない。図3でε_Hが最高のNW_{PA}(0)に対して未ドープのバルクで観測されたイオン化ポテンシャルI_pは5.24 eVであるのに対して[6]、PDを露出したNC_{PD/PA}(12)単分子層のI_pは4.3 eVであり[5]、立体構造が揃ったNCを構築する意義を如実に示す。

表1 NC_{PA/PD}(12)の格子定数の実験値と計算値。aはR鎖の周期。

手法	重合	a / Å	b / Å	θ
UHV-STM [3]	UV	36.2±0.4	5.1±0.1	104.3±0.8°
STM [4]	UV	35.4	4.99	108.3°
UHV-STM [5]	Δ	35	5.0	105°
calcd (this work)		36.3	5.02	104.1°

[1] H. Ozaki et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5596 (1995). [2] O. Endo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9894 (2004). [3] S. Okuda et al, to be published. [4] T. Takami et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2755 (1997). [5] 奥田ら, 第9回分子科学討論会, 1C12 (2015). [6] J. Tanaka et al., *J. Phys. (Paris) Colloq.*, **44**, C3-279 (1983).

酸化セリウム触媒の酸・塩基特性に関する理論的研究

(北大触媒研¹, 東北大院工²) ○中山 哲¹, 田村 正純², 清水 研一¹, 長谷川 淳也¹First-Principles Simulations of Catalytic Reactions at the Water/Ceria Interface:
Role of the Acid-Base Sites(Hokkaido University¹, Tohoku University²) ○Akira Nakayama¹, Masazumi Tamura²,
Ken-ichi Shimizu¹, and Jun-ya Hasegawa¹

【概要】

酸化セリウムは表面に特異な酸・塩基点を持つため、特有の触媒機能を持つ。本発表では水中における有機合成反応をターゲットとし、第一原理シミュレーションを用いて酸・塩基点の役割を解析し、それらの協働作用に着目した酸化セリウム触媒の機能について検討する。具体的な触媒反応として、2-cyanopyridine のアミドへの水和反応を取り上げる。

【緒言】

酸化セリウム (CeO₂) は特異な酸・塩基特性や酸化還元特性を示すために、幅広い分野で利用されている。最近では、低温条件下 (<200°C) での液相有機合成反応に有効であることが示されており、触媒としての活用範囲がますます広がってきている。しかし、未だ表面の活性点 (酸・塩基点) の役割については不明瞭な部分が多い。そこで、本研究では、水中における有機合成反応をターゲットとし、水/CeO₂(111)界面における水分子の構造やダイナミクスと酸・塩基の協働作用に着目した酸化セリウム触媒の機能について、第一原理シミュレーションを用いて検討する。具体的な触媒反応として、2-cyanopyridine の水和反応を取り上げ、反応メカニズムと基質特異性について報告する。

【計算手法】

第一原理計算は周期境界 DFT(+U)法を用い、汎関数として PBE を使用した。CeO₂(111)表面のモデルとして、*p*(4x4)を表面領域とした 4 層の O-Ce-O trilayer を用い、64 CeO₂ unit のスラブモデルを採用した。水/CeO₂(111)界面の計算では、室温の密度を再現するように水分子を配置し、第一原理分子動力学計算を行った。反応メカニズムに関しては、メタダイナミクス法により自由エネルギー地形を求めることで解析した。

【結果と考察】

まず、第一原理分子動力学シミュレーションにより、水/CeO₂(111)界面の状態を解析した。トラジェクトリの解析により、吸着している水の一部が解離していること、また、プロトンホッピングが促進されており、界面付近で水分子が活性化されていることが観測された。

次に、2-cyanopyridine の吸着状態とアミドへの水和反応を検討した。最近、この水和反応が低温 (30°C) でも高活性で起こることが示され、さらに興味深いことに、この反応は 4-cyanopyridine ではほとんど起きないことが報告されている [1-2]。この反応メカニズムと基質選択性を議論するために、まずは 2-cyanopyridine の水中での吸着状態を調べたところ、pyridine 環と CN 基の N 原子が表面の Ce 原子と結合することで、二点により吸着状態を保っていることがわかった。自由エネルギー計算を基に反応メカニズムを検討したところ、表面

で解離吸着した OH^- が CN 基に求核攻撃を行うメカニズムがエネルギー的に有利であり、得られた自由エネルギー障壁は、実験と良い一致を示した。詳細なメカニズムについては当日報告する。

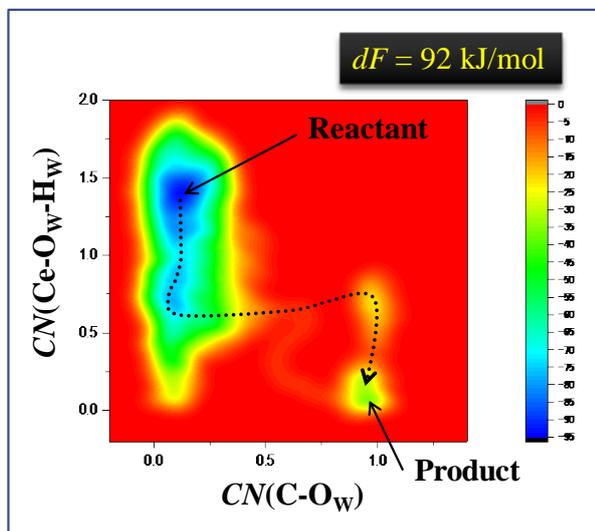
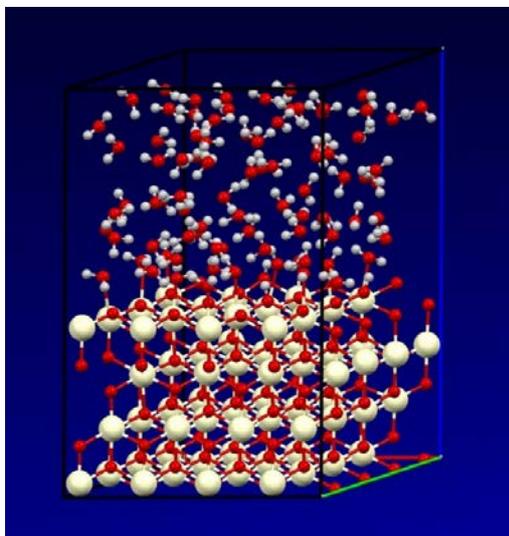


Fig.1 Snapshot of water/ $\text{CeO}_2(111)$ interface.

Fig.2 Free energy landscape for hydration of nitrile.

References

1. M. Tamura, H. Wakasugi, K. Shimizu, and A. Satsuma, Chem. Eur. J. **17**, 11428 (2011).
2. M. Tamura, K. Sawabe, K. Tomishige, A. Satsuma, and K. Shimizu, ACS Catal. **5**, 20 (2015).

3P070

水/アセトニトリル溶液の界面配向構造解析に関する理論的および実験的研究

(東北大院理¹, 京大 ESICB², 富山大院理工³, 北大触媒研⁴)

○齋藤 健吾¹, 王 琳^{1,2}, 城塚 達也¹, 石山 達也³, 彭 奇齡⁴, 叶 深^{2,4}, 森田 明弘^{1,2}

Theoretical and Experimental Examination on SFG Orientational Analysis Method at Acetonitrile-Water Solution Surfaces

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University¹, Elements Strategy

Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University², Graduate School of Science

and Engineering, University of Toyama³, Catalysis Research Center, Hokkaido University⁴)

○Kengo Saito¹, Lin Wang^{1,2}, Tatsuya Joutsuka¹, Tatsuya Ishiyama³, Qiling Peng⁴, Shen Ye⁴, and Akihiro Morita^{1,2}

【序】

SFG(和周波発生)分光法は2次の非線形光学過程を利用した界面選択的な振動分光法の一つであり、界面分子のミクロな配向構造を議論することができる。しかし実験的に測定されたSFGスペクトルから正確な界面構造を同定するには理論の解析が有効であると考えられる。

本研究ではSFG分光法の解析手法における課題を明らかにすることを目的として、水/アセトニトリル溶液の気液界面におけるSFGに着目した。直線状分子のアセトニトリルは分子としての配向が明確に定義でき、またC-N伸縮振動とC-H対称伸縮振動の2つの振動から整合性を確認できる。本系におけるアセトニトリルの配向構造とその濃度依存性について3グループから先行実験が報告されており、それぞれが異なる見解を示している^{[1],[2],[3]}。

本研究では実験と理論の両面からこの問題の解決を目指した。

【方法】

アセトニトリルのモル分率が5~100mol%の系について実験によるIR, Raman, SFGスペクトルの測定とMDシミュレーションを行った。シミュレーションにおけるアセトニトリル分子モデルはCharge Response Kernel(CRK)理論に基づいてスペクトルや熱力学量を再現するようにモデリングを行った。

森田らが定式化した時間表示の相関関数^{[4],[5]}を計算し、これをフーリエ変換することで2次の非線形感受率が得られ、したがってSFGスペクトルが求まる。

$$\chi_{ijk}^{(2),\text{res}}(\omega_{IR}) = \frac{i\omega_{IR}}{k_B T} \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega_{IR}t) \langle A_{ij}(t) M_k(0) \rangle_{cl} \quad (1)$$

SFGスペクトルの解析は以下の2種類の比を用いて行った。

$$\frac{\chi_{xxz}^{(2)}}{\chi_{xzx}^{(2)}} = \frac{(1+R)\langle \cos\theta \rangle - (1-R)\langle \cos^3\theta \rangle}{[\langle \cos\theta \rangle - \langle \cos^3\theta \rangle](1-R)} \quad (2)$$

$$\frac{\chi_{zzz}^{(2)}}{\chi_{xxz}^{(2)}} = \frac{2[R\langle \cos\theta \rangle + (1-R)\langle \cos^3\theta \rangle]}{(1+R)\langle \cos\theta \rangle - (1-R)\langle \cos^3\theta \rangle} \quad (3)$$

またMDシミュレーションにおいてはトラジェクトリから界面構造が得られるので、SFG分光法の解析結果との比較を行うことができる。

式(2), (3)において非線形感受率の比は自己相関項と相互相関項の寄与に分離できる。

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{self}}^{(2)} + \chi_{\text{cross}}^{(2)} \quad (4)$$

分子の配向と現象論的に厳密に対応しているのは自己相関項としての非線形感受率である。

また $\langle \cos^3 \theta \rangle$ の実験的な扱いでは次のような傾き角の分布を無視する仮定がされる。

$$\langle \cos^3 \theta \rangle = \langle \cos \theta \rangle^3 = \cos^3 \Theta \quad (5)$$

MD シミュレーションによりトラジェクトリから傾き角の分布が求めることで式(5)の仮定を用いない正確な解析を行った。

また Raman の偏光解消度のパラメータ R を量子力学計算(B3LYP/aug-cc-pVTZ)から求めて、パラメータ R による解析線の評価を行った。

【結果と考察】

各濃度におけるアセトニトリルの傾き角を MD のトラジェクトリから計算した結果、全濃度にわたって傾き角は $73^\circ \sim 84^\circ$ となり、傾き角に濃度依存性はほぼみられなかった。図1は実験と計算のC-N伸縮振動領域のSFGスペクトルで、虚部スペクトルで見られる Fermi 共鳴で現れた 2290cm^{-1} 付近のピークが強度スペクトルでは 2250cm^{-1} 付近のピークと比較して非常に小さくなり単一のピークのようにになっている様子がわかった。

C-N伸縮振動とC-H対称伸縮振動において、自己相関項のスペクトルのピーク面積から式(5)の仮定を用いずに解析された傾き角はトラジェクトリから得られた傾き角と非常に良い一致を示すことが確認された。この解析結果に対して式(4)の相互相関項の影響と式(5)の仮定を適用した解析との比較を行い、(i)相互相関項、(ii)傾き角の分布の扱いによる解析誤差を評価した。

またC-H対称伸縮振動の解析評価からは(iii)パラメータ R による解析線の比較を行い、アセトニトリルのC-H対称伸縮振動において $R < 1$ であることが示された。

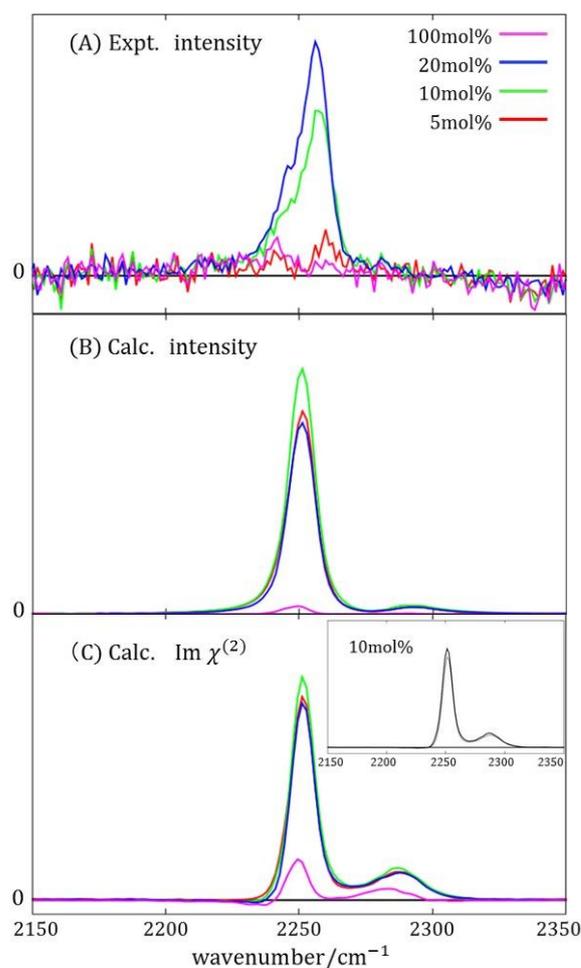


図1. (A) 実験のSFG強度スペクトル (B) 計算のSFG強度スペクトル (C) 計算の $\text{Im}\chi^{(2)}$ (パネル内の図は自己相関項と全相関項の比較)

【参考文献】

- [1] D. Zhang, J. H. Gutow, K. B. Eisenthal and T. F. Heinz *J. Chem. Phys.* **98**, 5099, (1993)
- [2] J. Kim, K. C. Chou and G. A. Somorjai *J. Phys. Chem. B* **107**, 1592, (2003)
- [3] M. J. Shultz, P. Bisson, H. Groenzin and I. Li *J. Chem. Phys.* **133**, 054702, (2010)
- [4] A. Morita and J. T. Hynes *J. Phys. Chem. B* **106**, 673, (2002)
- [5] A. Morita and T. Ishiyama *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801, (2008)

3P071

コバルトクラスター正イオンへのニオブ添加による アンモニア脱水素反応性の向上

((株)コンポン研¹, 豊田工大²) ○平林慎一¹, 市橋正彦²

Enhanced dehydrogenation of ammonia by niobium-doping onto cobalt cluster cations

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

【序】アンモニア分解反応は燃料電池自動車用の水素燃料を容易に輸送・製造する手法の一つとして注目されており、鉄族元素（鉄、コバルト、ニッケル）のような安価な金属を用いた触媒の開発が望まれている。我々はこれまでに金属クラスターの反応性がサイズだけでなく異種金属の添加によっても大きく変化することを示してきており[1]、添加効果を明らかにすることによって新たな触媒開発が飛躍的に進むことが期待される。本研究では、鉄族金属クラスターの反応性向上を目的として、コバルトクラスター正イオンに第二金属としてアルミニウム、ニオブおよびロジウムを添加し、そのアンモニアに対する反応性を気相で調べた。

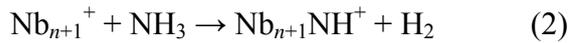
【実験】複数の金属試料を同時にイオンスパッタリングすることによって金属クラスターを生成し、冷却室中でヘリウム気体と多数回衝突させて室温程度に冷却した。四重極質量分析器を用いて特定のサイズ・組成のクラスターイオンを選別し、八重極イオンガイドにより反応室へ導入し、そこでアンモニア分子と熱エネルギー領域に比較的近い条件（衝突エネルギー0.2 eV 以下）で反応させた。未反応の親イオンと生成イオンの量を質量分析し、一回衝突条件下で得られた質量スペクトルから反応断面積を求めた。

【結果と考察】まず、異種金属を1原子添加したコバルトクラスター正イオン Co_nX^+ ($n = 1-6$, $\text{X} = \text{Al}, \text{Nb}, \text{Rh}$) とアンモニア分子 NH_3 との衝突反応を一回衝突条件下で調べた。その結果、 Co_nNb^+ の反応でのみ NH の付加したクラスターが生成イオンとして顕著に観測されており、以下のようなアンモニアの脱水素反応が進行することがわかった。



図1に示すように、単体のコバルトクラスター正イオン Co_{n+1}^+ ($n = 1-6$) ではアンモニア脱水素に対する反応断面積はかなり小さい[2]が、これにニオブを添加することによって反応性が劇的に向上することが明らかとなった。次に、ニオブ単体クラスター Nb_{n+1}^+ ($n = 1-6$) についても実験を行ったところ、同様なアンモニア脱水素が観測

された。



しかし、多くのクラスターサイズで Co_nNb^+ のほうが Nb_{n+1}^+ よりも反応断面積が大きく (図 1)、コバルトクラスターへのニオブ添加が効果的であることが判明した。

この反応性向上の要因を探るために、密度汎関数法 (BPW91/LanL2DZ) を用いて Co_4Nb^+ と Co_5^+ 上でのアンモニア脱水素の反応経路を調べた。 Co_4Nb^+ と Co_5^+ への NH_3 分子の吸着エネルギーには大きな違いがみられなかったが、ニオブの添加によって、遷移状態、反応中間体および生成物のエネルギーが著しく低下することがわかった。また、電荷分布を調べると、 NH_3 が分子状吸着すると NH_3 からクラスターへ電子が移動するのに対して、N-H 結合の開裂過程ではクラスターから NH_x への電子供与が起きている。 Co_4Nb^+ では Co_5^+ に比べてクラスターから NH_x への電子移動量が多く、これが N-H 結合の開裂に寄与していると推測される。

続いて、 Co_nNb^+ ($n=1-4, 6$) と NH_3 との反応を多数回衝突条件下で調べた。例として、図 2 に Co_4Nb^+ の反応で得られた質量スペクトルを示す。一回衝突生成イオンである Co_4NbNH^+ に加えて、 $\text{Co}_4\text{Nb}(\text{NH})_m^+$ ($m=2-4$) や $\text{Co}_4\text{NbN}_2(\text{NH})_m^+$ ($m=0, 1$) が顕著に観測された。この結果は、クラスター上の吸着サイトが十分に多く、複数の NH_3 分子が協調的に吸着し、脱水素反応が進行し得ることを示唆している。また、 Co_3Nb^+ と Co_6Nb^+ でも同様な生成イオンが観測されたが、 CoNb^+ と Co_2Nb^+ では $\text{Co}_n\text{NbN}_2^+$ のような N_2 の付加したクラスターは見られなかった。これらの小さなクラスターでは吸着サイトが少ないためアンモニアの分子状吸着から解離吸着への遷移が起こりにくく、完全な脱水素が進まなかったものと考えられる。

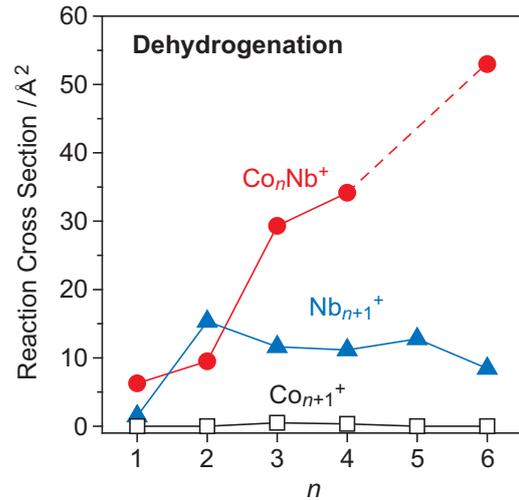


図 1. Co_nNb^+ 、 Nb_{n+1}^+ および Co_{n+1}^+ による NH_3 脱水素に対する断面積のサイズ n に対する依存性。衝突エネルギーは 0.2 eV 。

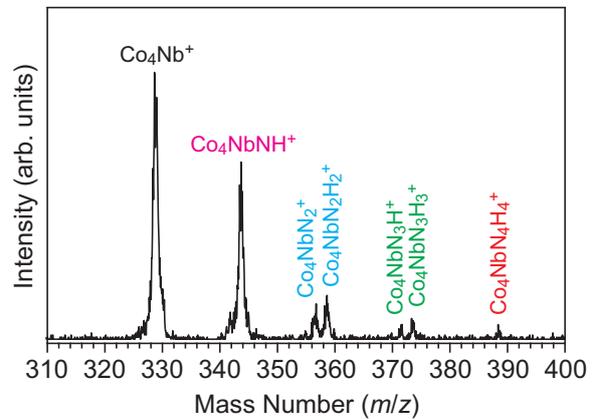


図 2. Co_4Nb^+ と NH_3 との多数回衝突反応によって得られた質量スペクトル。 NH_3 の圧力は $1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 。

[1] S. Hirabayashi and M. Ichihashi, *J. Phys. Chem. A* **120**, 1637 (2016).

[2] S. Hirabayashi, M. Ichihashi, and T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **114**, 13040 (2010).

高い酸化耐性をもつコバルト酸化物クラスターの探索と構造評価

(東大院理¹, 京大 ESICB²) ○富原良平¹, 小安喜一郎^{1,2}, 佃達哉^{1,2}

Investigation and structural characterization of highly oxidation-resistant cobalt oxide clusters

(Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo¹, ESICB, Kyoto Univ.²)

○Ryohei Tomihara¹, Kiichirou Koyasu^{1,2}, Tatsuya Tsukuda^{1,2}

【序】金属酸化物は、触媒・担体として広く利用されており、金属酸化物だけからなる触媒以外にも、金属と酸化物とが混合した状態で触媒として用いられている。例えば、部分的に表面が酸化されたイリジウムナノ粒子が、芳香族ニトロ基の水素還元反応に高い選択性を示すことが報告されており、 Ir^0 と IrO_x にそれぞれ別の反応基質が選択的に吸着する機構が提唱されている[1]。このように、化学的な性質が異なる活性サイトが1粒子内に複数共存することによって、特異な触媒機能の発現が期待できる。

本研究では、 $\text{Co}^{II}/\text{Co}^{III}$ の協奏作用によって水分解反応に対して高い触媒活性を示す[2]ことが知られているコバルト酸化物のクラスターに着目した。特に、コバルト酸化物クラスターの触媒利用を念頭において、どのような組成のコバルト酸化物クラスターが空气中で安定であり、それらがどのような幾何・電子構造を持つかを解明することを目的とした。具体的には、酸素が過剰に存在する環境下でも安定なコバルト酸化物クラスターの組成を質量分析法によって探索し、構造と電荷分布を光電子分光法と密度汎関数 (DFT) 計算によって調べた。

【実験】実験装置は、レーザー蒸発源・反応セル・飛行時間型質量分析器・磁気ボトル型光電子分光器で構成されている[3]。まず、ヘリウムキャリアガス (0.6 MPa) 存在下で Co ロッドに Nd:YAG パルスレーザーの第二高調波 (532 nm) を集光し、コバルトクラスター Co_n^- を生成した。このクラスターを、パルスバルブを用いて酸素 (0.15–0.20 MPa) を導入した反応セル中を通過させ、反応生成物を質量分析装置で検出した。パルスバルブの開放時間を変化させることで酸素導入量を変化させ、反応生成物分布の変化を調べた。また、生成物に対し Nd:YAG パルスレーザーの第四高調波 (266 nm) を照射し、光電子スペクトルを測定した。一方で、コバルト酸化物クラスターの DFT 計算を行った。計算には Gaussian09 Rev. C を用い、計算レベルを B3LYP/6-31+G*としてコバルト酸化物クラスターの構造最適化および NBO 電荷分布解析を行った。

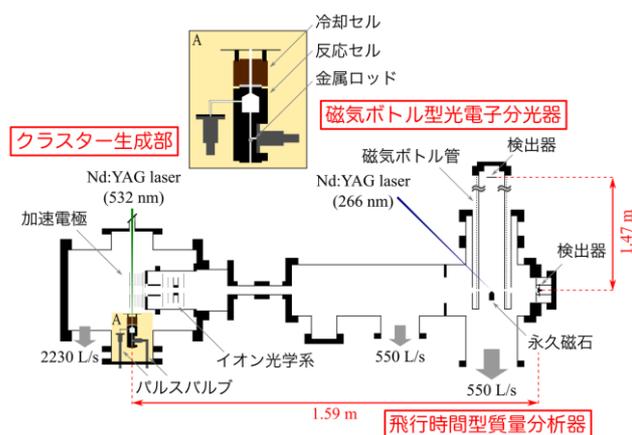


図 1. 実験装置図.

【結果と考察】酸素を導入しないで質量スペクトルを測定すると、主系列として Co_n^- と少量の Co_nO^- および Co_nOH^- の系列が観測された。これらのクラスターを酸素と反応させると、複数の酸素原子を含む Co_nO_m^- ($n = 3-13, m = 0-13$) の系列が観測された。導入する酸素量を変化させた時に、それぞれの条件で観測されたコバルト酸化物クラスター

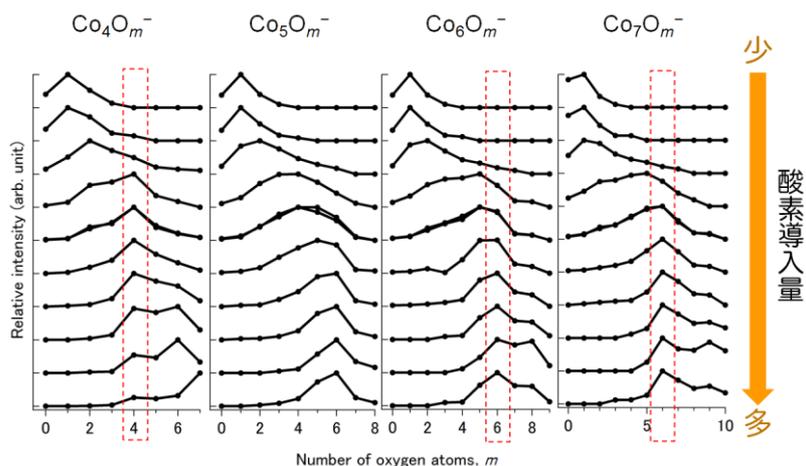


図 2. Co_nO_m^- ($n = 4-7$) における酸素原子数分布の酸素量依存性.

の酸素原子数分布を図 2 に示す。セルに導入する酸素量を増やすと Co_nO_m^- 中の酸素原子数が増加する傾向がみられる一方で、 Co_4O_4^- , Co_6O_6^- , Co_7O_6^- などの特定の組成のクラスターは導入酸素量が多い条件でも強く観測され続けた。この結果は、これらの魔法組成クラスターがさらなる酸化に対して耐性をもつことを示唆している。また、 Co_nO_m^- ($n = 4-7, m = 0-7$) の光電子スペクトルを測定したところ、コバルト原子数によらず、酸素原子数の増加に伴って電子親和力が 0.2 eV 程度ずつ増加する傾向が見られ、特に Co_7O_5^- から Co_7O_6^- にかけては 0.5 eV を超える急激な上昇が観測された。この結果から、 Co_7O_6^- ではクラスターから酸素への電子移動が抑制されたと考えられ、これが酸素との反応性の低さの一因となったことが示唆された。また、 Co_4O_4^- や Co_6O_3^- , Co_6O_6^- といった種はスペクトル形状が他に比べ細いことから、それらの構造の対称性が高いことが示唆される。

一方、DFT 計算によって、カチオン種の既報[4]の初期構造を元に Co_7O_m^- の構造最適化を行ったところ、 Co_7 コアが capped prismane 形状を取る複数の安定構造が得られた。さらに、それぞれの構造の NBO 電荷分布を調べたところ、クラスター中の O 原子上の電荷がほとんど同じ値であったのに対して、Co 原子上の電荷は酸素の配位環境に依存して異なる値をとることがわかった。これらの構造異性体のうち図 3 に示す構造の Co_7O_6^- では、3 つの O が結合した Co 原子(紫)が、2 つの O が結合した Co 原子(緑・青)よりも特に大きな正電荷をもつことがわかった。このように、 Co_7O_6^- は酸化に対して安定であり不均一な電荷分布をもつことから、大気下において特異な触媒作用を発現する可能性がある。

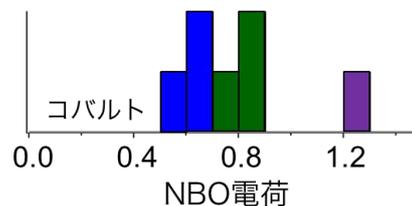
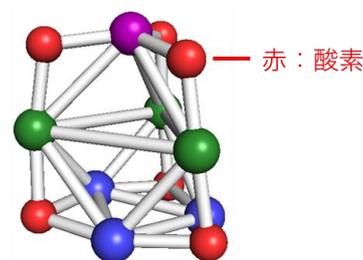


図 3. Co_7O_6^- の幾何構造と Co 原子上の NBO 電荷分布.

【参考文献】

- [1] Sharif, M. *et al. Chem. Lett.* **2013**, 42, 1023. [2] Jin, H. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2688. [3] Watanabe, T.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 6664. [4] Aguilera-Del-Toro, R. H. *et al. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 21732.

セリウム-バナジウム複合酸化物クラスターの酸化還元反応

(東大院・総合) ○増崎 大悟, 永田 利明, 宮島 謙, 真船 文隆

The Redox of cerium-vanadium oxide cluster

(The University of Tokyo) ODaigo Masuzaki, Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné

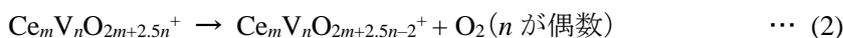
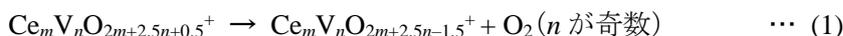
【序】セリウム酸化物セリア(CeO_2)は酸素を保持・放出する性質から酸化還元触媒として用いられる。また、セリアは担持触媒の担体としても広く用いられ、特にバナジウム酸化物を担持したセリア触媒はアルカンやメタノールの酸化的脱水素を行うことが知られている[1]。一方、触媒研究に有用なアプローチとして、気相クラスターを触媒反応のモデル系と位置付けて、種々の研究が行われてきた。気相中のセリウム酸化物クラスターとバナジウム酸化物クラスターについてはそれぞれ既に実験が行われている[2,3]。本研究ではこれらの物質を複合させた酸化物クラスターを生成し、加熱による酸素脱離とCOとの反応性をクラスターの組成に着目しながら調べた。

【実験】レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析法(TOF-MS)によりクラスターの生成・検出を行った(図1)。真空中で CeO_2 および V のロッドをそれぞれ Nd:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)と第三高調波(355 nm)で同時に蒸発させ、パルスバルブから 0.04~0.10% の O_2 を含む 0.8 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入して冷却し、セリウム-バナジウム酸化物クラスターを生成させた。生成したクラスターは必要に応じて下流で He と混ぜた CO ガス(0~20%)と反応させ、温度制御した延長管(室温~1000 K)を経た後に真空中に放出し、質量分析を行った。

【結果と考察】

セリウム-バナジウム酸化物クラスターの安定性

室温中で生成したセリウム-バナジウム酸化物カチオンクラスター($\text{Ce}_m\text{V}_n\text{O}_l^+$)と加熱後の質量スペクトルを図2に示す。図2(a)から、室温で同じ n, m の組成では主に O 原子数が 1 個違いの組成(例:図2の青、黒の(2, 1, 6), (2, 1, 7))しか現れなかった。この組成のうち、酸素数の多い組成は加熱により酸素脱離(例:(2, 1, 7) \rightarrow (2, 1, 5) + O_2)が起きることが分かった。この酸素脱離は n の偶奇ごとにそれぞれ一般式で書くことができ、



と表される。この酸素脱離の温度依存性を図3に示す。 n が奇数の場合に室温、加熱後の両方で安定に存在していた $\text{Ce}_m\text{V}_n\text{O}_{2m+2.5n-0.5}^+$ (例:(2, 1, 6))は、ちょうど Ce^{4+} , V^{5+} , O^{2-} となる組成であった。図3の酸素脱離の温度依存性のデータから(1), (2)の反応が 25, 50, 75%進行した時の温度が分かり、それらを T_{25} ,

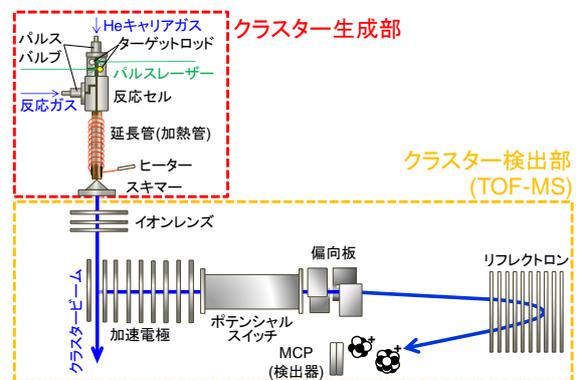
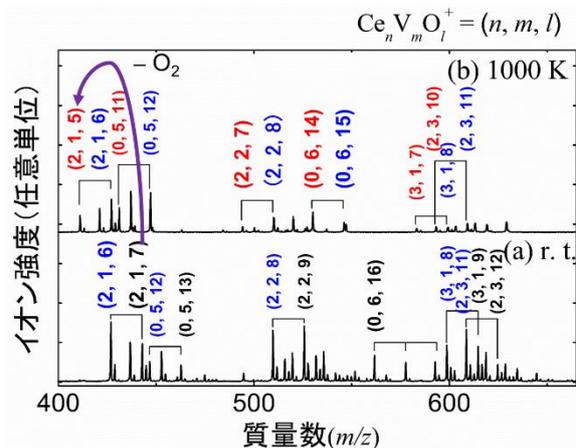


図1. 実験装置概形。

図2. セリウム-バナジウム酸化物クラスター $\text{Ce}_m\text{V}_n\text{O}_l^+(n, m, l)$ の質量スペクトル。

(a) 室温、(b)1000 K

T_{50} , T_{75} とした。これらを Ce, V 数ごとにプロットした(図 4)。V のみの酸化物クラスターを基準として見たとき、図 4(a), (b)の両方で Ce 原子数が 0 の場合の T_{50} よりも複合酸化物の場合の T_{50} のほうが低温であることから、複合酸化物のほうが V のみの場合よりも還元されやすくなっていることが分かった。また、Ce のみの酸化物クラスターを基準として見たとき、図 4(b)から、この場合でも複合酸化物のほうが Ce のみの場合よりも還元されやすくなっていることが分かった。

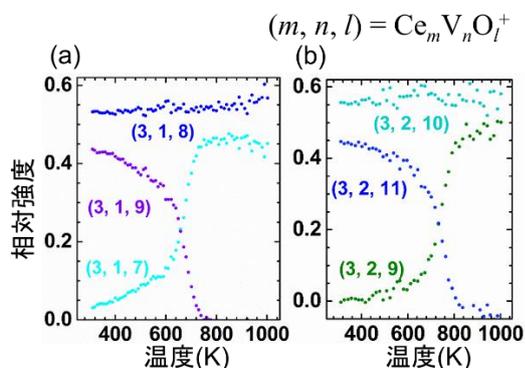


図 3. 酸素脱離の温度依存性.

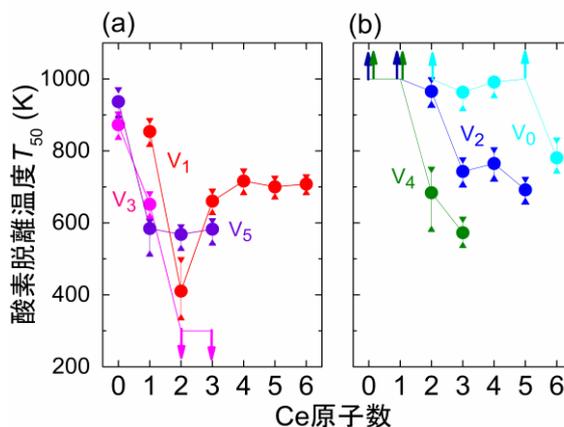


図 4. クラスタ組成に対する酸素脱離温度.
(a)V が奇数個、(b)V が偶数個

セリウム-バナジウム酸化物クラスターと CO との反応性

$Ce_mV_nO_l^+$ と CO を室温で反応させたところ、吸着反応が最も顕著に観測された。CO 吸着反応性を評価するために、濃度 20% の CO を反応ガスとして入れたとき、 $Ce_mV_nO_{2m+2.5n-0.5}^+$ (n が奇数) と $Ce_mV_nO_{2m+2.5n-1}^+$ (n が偶数) というクラスターにどの程度 CO が吸着したかを図 5 に示す。セリウム酸化物クラスターは CO に対する活性がほとんどないことはすでに知られていたが、バナジウム酸化物クラスターには、CO が吸着することが分かった。図 5 からこの複合酸化物クラスターと CO との反応を見た場合、Ce 数が少ないと CO 吸着が起きることが分かる。一方 Ce_mO_{2m-1} は CO に対して活性がほとんどないが、ある限られた組成では CO 酸化することが確認されており、今回の複合酸化物クラスターにおいても $Ce_1V_2O_7^+$, $Ce_2V_2O_9^+$ というクラスターが CO 酸化することが確認された。

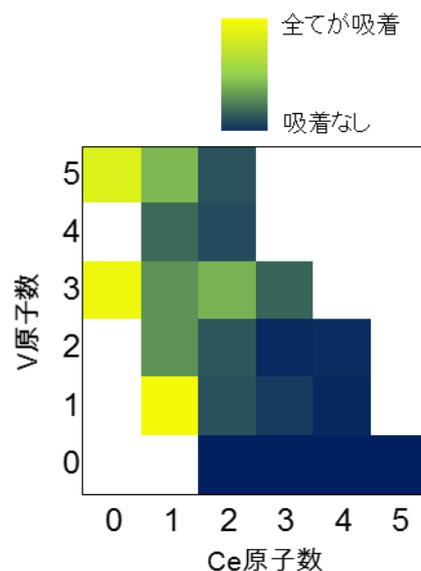


図 5. セリウム-バナジウム酸化物クラスターの CO 吸着反応性.

【参考文献】

- [1] Marie N. Taylor, Albert F. Carley, Thomas E. Davies, Stuart H. Taylor, *Top Catal.*, **52**, 1660-1668 (2009).
- [2] Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Robert Allan Hardy, Gregory F. Metha, and Fumitaka Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 5545-5552 (2010).
- [3] Hodaka Kurokawa, Fumitaka Mafuné, *Chem. Phys. Lett.* **651**, 24-27 (2016).

3P074

有機ユウロピウム (II) サンドイッチクラスターの
発光量子収率のサイズ変化の起源：エチレンジアミンの
吸脱着による構造および発光特性変化

(¹慶大理工,²JST-ERATO,³KiPAS) ○安部 香菜子¹、辻 享志^{1,2}、角山 寛規^{1,2}、
中嶋 敦^{1,2,3}

Origin of size-dependent photoluminescence quantum yield of
organoeuropium (II) sandwich clusters: Change of structure and optical property induced
by adsorption/desorption of ethylene diamine

(¹Keio Univ.,²JST-ERATO,³KiPAS) ○Kanako Abe¹, Takashi Tsuji^{1,2}, Hironori Tsunoyama^{1,2},
Atsushi Nakajima^{1,2,3}

【序】2 価のユウロピウム (Eu) の有機金属錯体は、4f-5d 許容遷移による強い発光が近紫外から可視領域に観測され、配位子との軌道間相互作用を介してその性質を制御できることから、機能性材料としての応用が期待される。当研究室では、シクロオクタテトラエニル (Cot) およびそのビストリメチルシリル (TMS) 誘導体 (Cot^{''}) を配位子として、単核の [Li(Cot)]₂Eu および Eu(Cot) ユニットが一次元に積層した多層サンドイッチクラスターの合成に成功している [1,2]。TMS 基の導入による発光特性の変化が明らかにされた一方で、異なるサイズ間の発光特性の定量的な比較は、未だなされていない。一方、多層クラスターにおいて、エチレンジアミン (EDA) を作用させることで顕著な発光強度の増大が観測されている [1]。本研究では、配位子を介した Eu²⁺ の 1 次元多層化に伴う発光特性の変化およびその起源の解明に向けて研究を行った。

【実験】合成は全て Ar 雰囲気下で行い、溶媒は脱水・脱気したものを用いた。Eu 金属を溶解させた液体アンモニア中に Cot^{''} を加え、溶媒和電子を介した酸化還元反応 [1,2] によって単核の [Li(Cot^{''})]₂Eu (**Eu1**) および多層の (Cot^{''})_nEu_m (**Eu2**) を合成した。合成した試料の発光特性は、量子収率測定装置 QE-1100、蛍光分光光度計 (Horiba, Fluorolog-3)、蛍光寿命測定装置 (Horiba, Deltaflex) を用いた。全ての測定は、気密セル内に試料を封止して行った。寿命測定には、レーザー励起光源 (**Eu1**: 595 nm, **Eu2**: 608 nm, **Eu2-EDA**: 550 nm) を用いた。粉末 X 線回折は、試料を Ar 雰囲気下でキャプラリーに封止し、Cu K α 線源を用いて測定した。

【結果及び考察】**Eu1** および **Eu2** の蛍光励起発光スペクトル (図 1a) では、両者の発光波長 (**Eu1**: 589 nm, **Eu2**: 605 nm) に大きな差異は見られなかった。この類似性は、無置換の Cot 配位子を用いた場合にも同様であった。この遷移が、4f-5d₂₂ 間の許容遷移であること [2] を考えると、多層化に伴う Eu-Eu 間の相互作用は小さいと考えられる。一方で、発光量子収率 (Φ_F) は、サイズの増加に伴って 1/10 程度に減少した (**Eu1**: $\Phi_F = 0.25$, **Eu2**: $\Phi_F = 0.02$)。この変化に対応して、蛍光寿命についてもサイズ間で大きな違いが見られた (図 1b)。単核 **Eu1** では、減衰成分はほぼ単一であり、蛍光寿命は Eu 錯体 [3] の中では最も長い部類であった。一方、多層 **Eu2** では、少なくとも 2 つ以上の減衰成分が見られ、い

ずれも **Eu1** より短寿命であった。蛍光寿命の主成分と量子収率から、輻射 (k_f) および無輻射の速度定数 (k_{nr}) を算出したところ、 k_f は両者で変わらないのに対して、 k_{nr} は多層化に伴って著しく増大した (表 1)。 k_f がほぼ等しいことは、両者ともに Eu イオン上に局在化した $4f - 5d_{22}$ 間の遷移であることを示している。サイズに伴う k_{nr} の増加は、多層化に伴って配位子を介して Eu イオンが隣接することによって、近接する Eu イオンへの励起エネルギー移動の確率が高まり、エネルギー移動に伴う無輻射失活過程が加速されたと考えられる。

多層 **Eu2** における Eu-Eu 間の距離の変化を期待して、**Eu2** に EDA を作用させて、発光特性を調べた。**Eu2** に EDA を作用させると (**Eu2-EDA**)、発光波長が 660 nm から 560 nm へブルーシフトした (図 2a)。この変化は可逆的であり、**Eu2-EDA** から EDA を真空除去したサンプルは、**Eu2** と同一の発光波長を示した。このブルーシフトは、極性溶媒中において予想されるシフト方向とは逆であることから、 Eu^{2+} に EDA が配位したものと考えられる。加えて、**Eu2-EDA** の蛍光量子収率 (表 1) および蛍光寿命 (τ) (図 2b) は、単核 **Eu1** (図 2b) とほぼ等しく、算出した k_f 、 k_{nr} (表 1) も同程度であった。**Eu2-EDA** は EDA 等の極性溶媒に溶解しないこと、EDA の配位によるブルーシフトが可逆的であることから、EDA の配位後も **Eu2** の一次元構造は保たれていると考えられる。**Eu2-EDA** では、EDA の配位による立体障害によって Cot-Eu-Cot 間の距離が伸長していると考えられ、この構造変化によって近接する Eu 間の距離が長くなったことが、量子収率の増加の原因であると考えられる。したがって、多層 Eu-Cot サンドイッチクラスターの発光特性、特に量子収率の向上においては、Eu-Eu 間距離の制御が極めて重要であることがわかった。発表では粉末 X 線回折の結果と併せて議論する。

【文献】

- [1] T. Tsuji, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 58.
 [2] T. Tsuji, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2014**, 595, 144.
 [3] J. Jiang, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 170, 1-29.

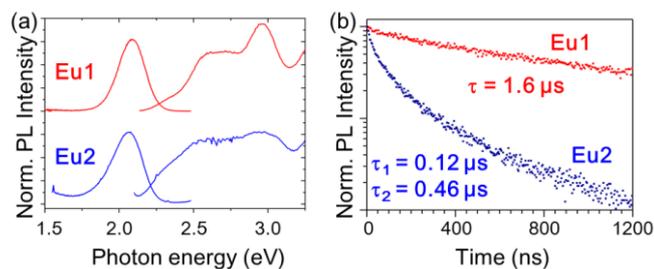


図 1 単核 **Eu1** と多層 **Eu2** の励起発光スペクトル (a) と蛍光減衰曲線 (b).

表 1 **Eu1** および **Eu2** の蛍光量子収率および輻射の速度定数

	単核 Eu1	多層 Eu2	多層 Eu2 (EDA)
Φ_F	25%	2%	25%
k_f	1.4×10^5	1.3×10^5	2.5×10^5
k_{nr}	4.7×10^5	81×10^5	21×10^5

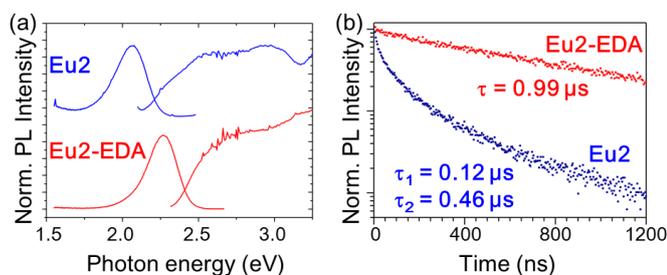


図 2 **Eu2** および **Eu2-EDA** の励起発光スペクトル (a) および蛍光減衰曲線 (b).

3P075

液滴赤外レーザー蒸発法による分子の大気中への単離と
大気レーザープラズマによるイオン化

(学習院大学) ○金山 大飛, 関 将宏, 浅見 祐也, 河野 淳也

Atmospheric plasma ionization of molecules isolated from solution by
IR-laser ablation of droplet

(Gakushuin University)○Daihi Kanayama, Masahiro Seki,
Hiroya Asami, Jun-ya Kohno

[序] 生体分子のような熱分解されやすい分子の気相単離法は、MALDI 法、ESI 法やそのイメージングなどへの応用を含め、多様に開発されてきた。しかし、タンパク質のような巨大分子の性質を研究する場合、溶液中の構造を保ったままの計測手法の開発は必要不可欠である。当研究室では、溶液中の分子の性質を気相状態で精密に明らかにすることを目的に、液滴を利用した新たな気相単離法の開発を行ってきた。大気中で液滴に波数 3591 cm^{-1} の赤外レーザーを照射すると、液滴は爆発的に蒸発し、溶液中の分子・イオンが非破壊的に大気中に放出される。本研究では、この液滴赤外レーザー蒸発法と、可視レーザー光により生成する大気プラズマを組み合わせた新たな質量分析装置の開発を行った。

[実験] 図 1 に実験装置の概略図を示す。直径約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の液滴をピエゾ素子駆動の液滴ノズルにより大気中に生成した。この液滴に赤外レーザー(3591 cm^{-1} 、 21 mJ/pulse)をレンズで集光して照射した。照射位置は質量分析装置(日本電子社製 JMS-T100LP AccuTOF)のイオン導入口にあるオリフィスの先端から 1.2 mm 離れた位置とした。レーザー照射の様子は CCD カメラとパルス LED を用いて観測した。生成したイオンはオリフィスを通じて質量分析装置に導入し、質量分析した。試料はエレクトロスプレーイオン化法の標準試料で用いられる、 $1\text{ ng}/\mu\text{L}$ レセルピン/メタノール溶液を使用した。このとき、赤外レーザー照射による液滴のプラズマ発光を確認したため、分光器(浜松ホトニクス社製 C7473-36)を用いてその発光スペクトルを測定した。

イオン生成効率を高める目的で、可視レーザー (532 nm 、 40 mJ/pulse)を用いた。まず、この可視レーザーのみの大気プラズマ生成効率を確かめるために、このレーザーをオリフィスの先端から 0.9 mm 離れた位置に集光し、質量スペクトルを測定した。さらに、可視レーザー、赤外レーザーをそれぞれ大気、液滴に照射し、質量スペクトル

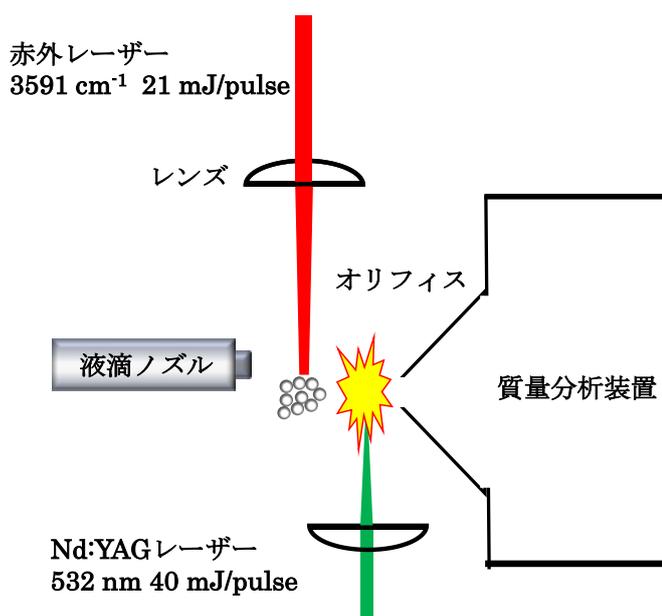


図 1 実験装置図.

ルを測定した。照射位置はそれぞれオリフィスの先端から 0.9 mm、3.3 mm 離れた位置とした。このとき可視レーザーは赤外レーザーより 5 μ s 早く照射した。試料はレセルピンよりイオン化の基礎を理解しやすい 1 mM KI 水溶液を使用した。

[結果・考察] レセルピン溶液で測定したイオンの正イオン質量スペクトルを図 2 に示す。質量スペクトルには、レセルピンのプロトン付加体およびそのフラグメントイオンが観測された。これらのイオンは、液滴への赤外レーザー照射位置下流側の発光と同期して観測された。このときの発光スペクトルを図 3 に示す。スペクトル中には、H, C, O 原子からの発光および輻射と考えられる背景光が観測され、液滴や大気中の分子がプラズマ化していること、またその背景温度が約 14000 K であることがわかった。これらのことからプロトン化レセルピンイオンは、赤外レーザー照射位置付近に現れる高温領域のプラズマ中のプロトンが、レセルピンに付着して生成されたと考察できる。

しかしながら、高温領域でのレセルピン試料の分解による感度低下が大きな問題である。そこで、溶液からの分子の気相単離と大気プラズマイオン生成を分離することを試みた。図 4(a)にプラズマ生成のために可視レーザーのみを大気中に集光した際に得られた負イオン質量スペクトルを示す。この結果、大気中でプラズマ発光が観測され、大気プラズマ由来のクラスターイオンである $[\text{NO}_3^- (\text{HNO}_3)]$ が観測された。一方、図 4(b)に KI 液滴の赤外レーザー蒸発を同時に行った場合の質量スペクトルを示す。このとき大気プラズマイオンに加えて試料溶液中の K^+ 由来の $[\text{NO}_3^- (\text{KNO}_3)]$ イオンが観測された。このことは赤外レーザー蒸発法に加えて、大気プラズマイオン化法を補助的に利用することにより、効率的なイオン化が実現できていることを裏付ける。

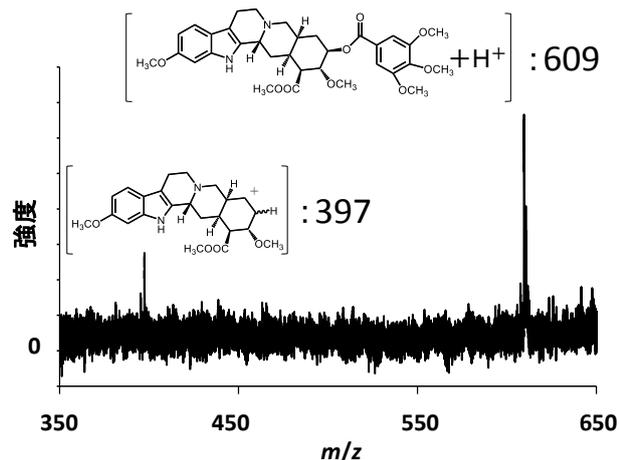


図 2 レセルピン/メタノール溶液の正イオン質量スペクトル。

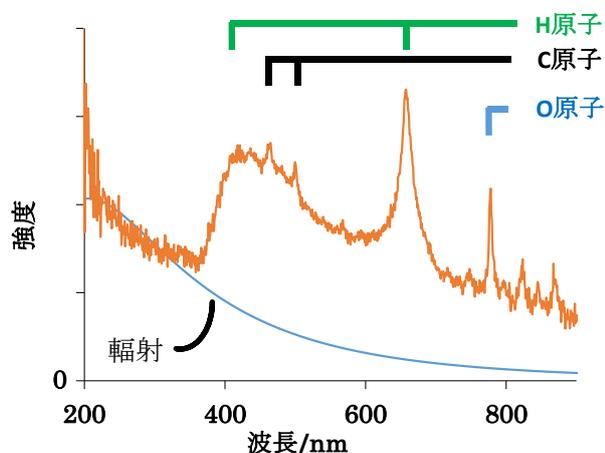


図 3 液滴から得られた発光スペクトルとプランクの公式から計算される輻射曲線。

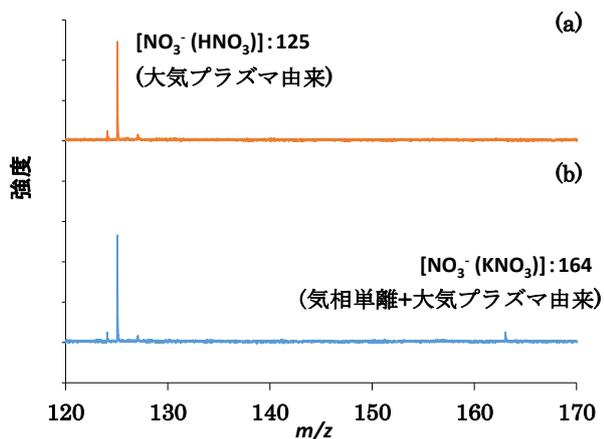


図 4 (a)可視レーザーのみを大気中に照射したときの負イオン質量スペクトル。(b) KI 水溶液に赤外レーザーを照射し、大気中に可視レーザーを照射したときに得られる負イオン質量スペクトル。

このことは赤外レーザー蒸発法に加えて、大気プラズマイオン化法を補助的に利用することにより、効率的なイオン化が実現できていることを裏付ける。

3P076

ブラウン運動による水・エタノール混合系の解析
(日大・文理) ○黒沼 澄人, 古川 一輝, 十代 健

Analysis of water-ethanol mixture by Brownian motion
(Nihon Univ.) ○Sumito Kuronuma, Kazuki Furukawa, Ken Judai

【序】会合状態の研究は様々なアプローチから行われているが、分子レベルでの解明にはいたっていない。特に水とエタノールを混合すると、そのバルクの粘性率は、非線形的に異常な振る舞いをして、純粋な水やエタノール液体に比べ混合溶液では高い粘性率を示す。一方、ブラウン運動とは、直径 $10^5\sim 10^7\text{m}$ の粒子が分子衝突により激しく震え動く現象であり、これを光学顕微鏡で観測することは、ミクロな分子の運動を直接測定できる手段だといえる。そこで水とエタノールの混合溶液のブラウン運動を観測すれば、会合状態などの情報を直接抽出できると考えた。

本研究では、水・エタノール混合溶液に直径 750 nm のポリスチレンビーズをプローブとして懸濁させ、ブラウン運動を観測した。混合溶液中のブラウン運動をコンピュータで詳細に解析し粘性率を求め、バルクの粘性率と比較した。

【実験】ブラウン運動の観測では各濃度でプローブの粒子数を同じ条件とするため、まず直径 750 nm ポリスチレンビーズを純粋な水と純粋なエタノールに懸濁させて、基準懸濁液を作成した。その後、0%,20%,40%,50%,60%,80%,100%の重量濃度になるよう基準懸濁液を混合し試料を調製した。

プレパラート作成では、ブラウン運動を制限しないためホールスライドガラスを使用し、カバーガラスの周囲にシリコングリースを塗り溶液の蒸発を防いだ。光学顕微鏡 (OLYMOUS,CX31-P) に設置後 10 分以上で静置して、デジタルカメラ (Canon,EOS kiss X50) で約 1 分間動画撮影を行った。温度 $18.4\sim 22.9^\circ\text{C}$ の範囲で行い、光源の発熱と熱放射による試料の温度上昇を防ぐため、光源を風冷し、赤外線吸収フィルターを光軸上に挿入した。温度はアルメル・クロメル熱電対 (タイプ K) を使用して測定した。

撮影した動画は、統合開発環境 eclipse mars ver2 でプログラム言語 Java 開発キット(jdk) 1.8.0.92 を用いて、画像処理ライブラリー OpenCV ver2.4.11 をインポートして作成した自作プログラムで解析した。プローブを自動的に追跡してブラウン運動による位置の変化を計測し、拡散係数から粘性率を計算した。粒子の追跡は長時間行くと、奥行き方向へのブラウン運動によって、顕微鏡の焦点から外れる粒子が増えるため、2 秒間追跡して、再び追跡する粒子を選び直す解析を繰り返した。

【結果と考察】水とエタノール混合系でのブラウン運動によるポリスチレンビーズの平均 2 乗変位—解析時間間隔の関係について、バルクでの粘性率がピークとなる重量濃度 40% の試料の結果を Fig.1 に示す。これは 20.7°C で測定したものである。この図における傾きが拡散係数に対応する。破線は実際のブラウン運動の追跡によるものであり、実線はバルクの粘性率から計算される平均 2 乗変位である。明らかにバルク粘性率から計算される移動度よりブラウン運動する粒子は激しく変位している。

Fig.2 は様々な混合溶液の濃度での拡散係数から粘性率を求めたものである。ここでは各濃度を直接比較するため、粘性率を20℃の値へと換算している。エラーバーは観測した13~22回の求めた粘性率の解析結果の標準偏差である。純粋な水(0%)と純粋なエタノール(100%)での測定値は、ほぼ誤差の範囲内に収まっているが、混合溶液ではバルク文献値よりも10~15%低い値を示している。

水・エタノール混合溶液で、バルクとブラウン運動から求めた局所的な粘性率が違って来た理由を考察する。

まず、多くのナノ粒子でみられる有効半径の変化の可能性を検討する。ビーズの周りの溶液がビーズと共に移動することで見かけのサイズが大きくなる現象であるが、今回の測定結果は粘性率が低くなっており移動度が高くなる変化である。有効半径が大きくなった場合、逆に粘性率が高くなるはずであり、今回の傾向の説明はできない。

続いて、混合溶液の局所的な濃度が違う可能性を考える。ビーズ表面の官能基などで調製した溶液の濃度とビーズ近傍の濃度に違いが生じる可能性がある。しかし、そのような場合粘性率の濃度変化はシフトする形で観測されると予想され、今回のように混合溶液の濃度全範囲での粘性率の低下を説明できない。

ブラウン運動から求めた粘性率の挙動は単純なモデルで説明できるものではなく水分子とエタノール分子が混合して、協調的に移動しやすくする機構を考える必要がある。

今後、試料の温度制御のもとでプローブのサイズや種類による依存や温度依存によるブラウン運動の解析を計画している。

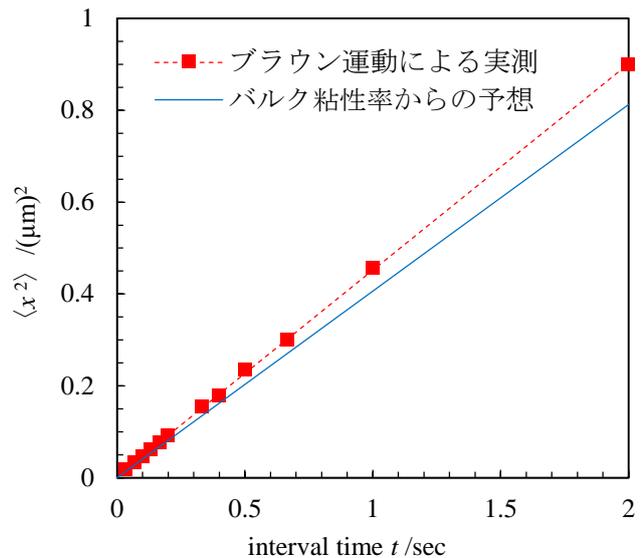


Fig.1 40wt%での平均2乗変位と時間間隔の関係

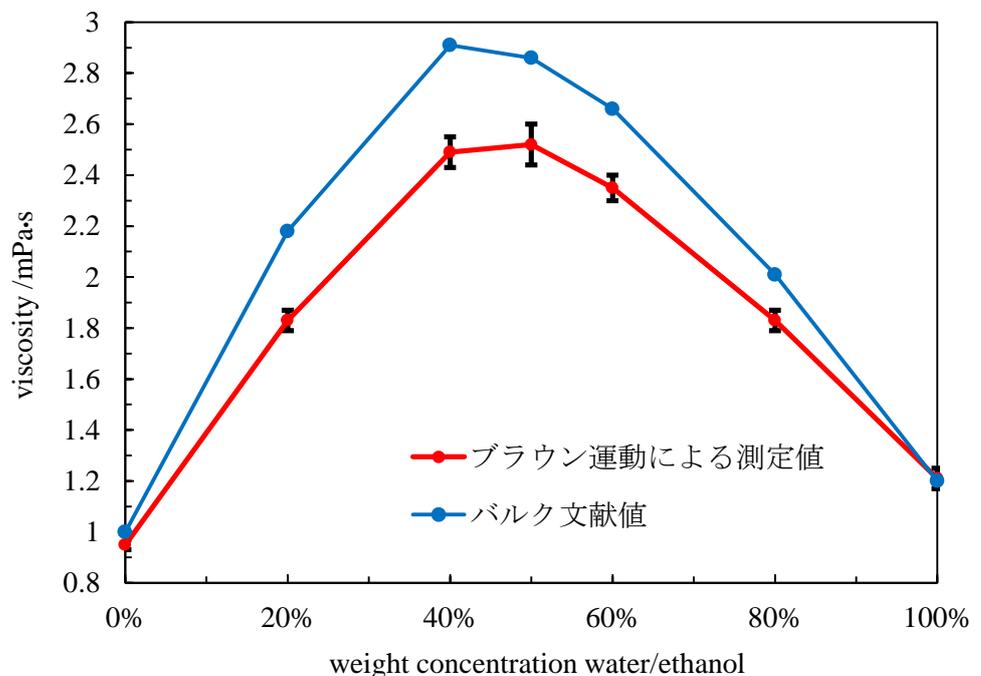


Fig.2 20℃換算での粘性率と重量濃度の関係

3P077

特異なスピン状態を持つ $Gd_2@C_n$ ($n=78, 80$) アニオンの
単離とキャラクターゼーション

(首都大院・理工¹, 京都大院・人環², 北里大・理³, 新潟大・機器分析セ⁴, 京都大・教育院⁵)

○三谷拓示¹, 中鳥なつみ¹, 山口貴久², 小林樹来³, 古川貢⁴, 加藤立久^{2,5}, 菊地耕一¹,
阿知波洋次¹, 兒玉健¹

Isolation and characterization of $Gd_2@C_n$ ($n=78, 80$) anion
whose spin state is $S=15/2$

(Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ.¹, Graduate School of Human and
Environmental Studies, Kyoto Univ.², School of Science, Kitasato Univ.³, Center for
Instrumental Analysis, Niigata Univ.⁴, Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto Univ.⁵)

○Takuji Mitani¹, Natsumi Nakatori¹, Takahisa Yamaguchi², Tatsuki Kobayashi³,
Ko Furukawa⁴, Tatsuhisa Kato^{2,5}, Koichi Kikuchi¹, Yohji Achiba¹, Takeshi Kodama¹

【序】金属内包フラーレンにおいて、金属によって内包される炭素ケージは異なり、Gd を 2 個 $C_{80}(I_h)$ に内包する $Gd_2@C_{80}(I_h)$ は存在しないと思われてきた。しかし、2011 年に Fu らによって $Gd_2@C_{79}N$ が合成・単離された[1]。 $C_{79}N$ ケージは $C_{80}(I_h)$ の 1 つの C を N に置き換えた構造となっており、炭素ケージに電子を 1 つ余分に与えたと見なせるため、 $Gd_2@C_{79}N$ と同様の電子状態を持つ $(Gd_2@C_{80}(I_h))^-$ も安定に存在することが示唆された。

最近、我々のグループはトリエチルアミン (TEA) /アセトン混合溶媒抽出法とイオンペアクロマトグラフィー (IPC) を組み合わせることによって、金属内包フラーレンをアニオン化して抽出し、アニオン状態のまま単離する手法を開発した[2]。

そこで本研究においては、Gd を内包したアニオンでのみ安定な金属内包フラーレン $Gd_2@C_{80}(I_h)$ を合成・単離し、その性質を調べることを目的とした。Gd はケージ内では 3 価をとると予想され、 Gd^{3+} の電子配置は $[Xe](4f)^7$ であり、f 軌道が半分満たされている ($S=7/2$)。一方、アニオン化によって得られた電子は Gd ダイマーの軌道に入ると考えられている。よって、 $(Gd_2@C_{80}(I_h))^-$ のスピン系は 2 つの $S=7/2$ と 1 つの $S=1/2$ から成り、そのスピン間相互作用について興味を持たれた。また、炭素ケージがスピン系に与える影響を調べるため、 $Gd_2@C_{78}(D_{3h})$ も合成・単離し、比較を行った。

【実験】Gd/C 混合ロッド (原子数比 Gd:C=2:98) を用いてアーク放電 (40 A, He 圧 500 Torr) を行い、得られたススを 100 mL の TEA/アセトン混合溶媒 (体積比 TEA:アセトン=1:3) で還流抽出した。次に、20 mM のテトラブチルアンモニウムブロミド・アセトン溶液を溶離液として 2 段階の IPC で分離を行った。カラムには 1 段階目は Buckyprep, 2 段階目は Buckyprep-M を

使用した。これにより、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ と $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ を単離し、吸収スペクトルと ESR スペクトルを測定した。

【結果と考察】 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ の吸収スペクトルが $(\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ の吸収スペクトルとよく似ていることから、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ の炭素ケージが $\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ であることが確認できた(図 1)。また、 $\text{Ce}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ の中性とアニオンの吸収スペクトルがよく似ていることから、アニオン化によって得た電子は内包金属ダイマーの軌道に入ることが示唆された。一方、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ の吸収スペクトルは $\text{Ce}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の吸収スペクトルとよく似ていることから、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ の炭素ケージが $\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ であり、かつ、Gd ダイマー軌道に余分の電子が入ることが示唆された(図 2)。

$(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ と $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ の ESR スペクトルを図 3 に示す。また、シミュレーションの結果得られたパラメータを表 1 に示す。シミュレーションの結果から、 $(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$ と $(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$ のどちらについても $S=15/2$ であることがわかった。これより、2つの $S=7/2$ と 1つの $S=1/2$ には強磁性的相互作用が働いていることがわかった。一方で、D と E の値が異なることから、炭素ケージが内部のスピン系に影響を与えていることがわかった。

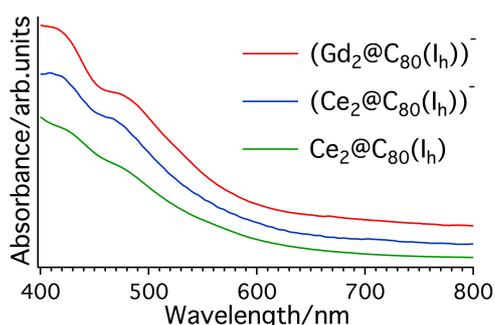


図 1 $\text{M}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h)$ の吸収スペクトル

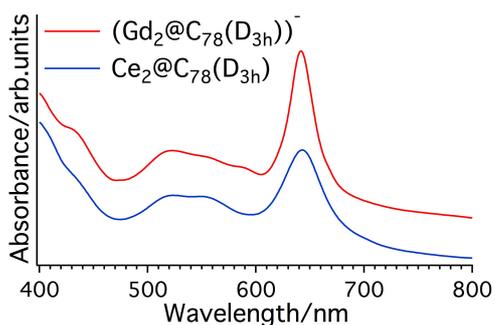


図 2 $\text{M}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h})$ の吸収スペクトル

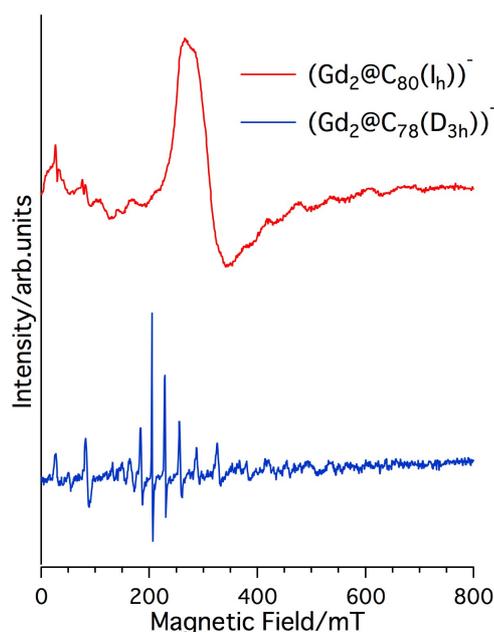


図 3 ESR スペクトル
(X band, 4 K)

表 1 ESR パラメータ

	S	g	D/mT	E/mT
$(\text{Gd}_2@\text{C}_{80}(\text{I}_h))^-$	15/2	1.99	36.5	11
$(\text{Gd}_2@\text{C}_{78}(\text{D}_{3h}))^-$	15/2	1.985	53.75	0.25

[1] W. Fu et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9741-9750 (2011).

[2] 中島なつみ 他 第 10 回分子科学討論会 3P078 (2016).

3P078

$Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離法の開発とキャラクターゼーション

(首都大院・理工¹, 首都大・都市教養², 京都大院・人環³, 新潟大・機器分析セ⁴,
京都大・教育院⁵, 名市大院・シス自然⁶)

○中鳥 なつみ¹, 富樫 愛美², 三谷 拓示¹, 山口 貴久³, 古川 貢⁴, 加藤 立久^{3,5}, 藤田 渉⁶,
菊地 耕一¹, 阿知波 洋次¹, 兒玉 健¹

A new method for the isolation of the hidden metallofullerenes like $Y_2@C_{80}(I_h)$

(Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan Univ.¹, Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ.² Center for Instrumental Analysis, Niigata Univ.³,
Institute for Liberal Arts and Sciences, Kyoto Univ.⁴,
Department of Information and Basic Science, Nagoya City Univ.⁵)

○Natsumi Nakatori¹, Aimi Togashi¹, Takuji Mitani¹, Takahisa Yamaguchi²,
Ko Furukawa³, Tatsuhisa Kato^{2,4}, Wataru Fujita⁵, Koichi Kikuchi¹, Yohji Achiba¹,
Takeshi Kodama¹

【序】金属原子を2個内包した金属内包フラーレンでは、 C_{60} と同じ I_h 対称性を持つ $C_{80}(I_h)$ ケージにはLa、Ce、Prが内包されるのに対し、Y、Sc、Erなどは C_{82} や C_{84} などに内包され、 $C_{80}(I_h)$ には内包されないと考えられてきた。

ところが、2008年、Zuoらによって $C_{80}(I_h)$ のCを一つNに置換した $C_{79}N$ に、Yが2個内包された $Y_2@C_{79}N$ が単離された。これはCが一つNに置換されることで電子を一つ余分に与えられたことと同じ状態になり、電子状態が安定化したため、単離できたと推定された。このことから、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ は中性では不安定だが、アニオン化により電子を一つ余分に与えることで安定に存在する可能性が示された[1]。2011年、兒玉らは、アーク放電によって生成したススから、金属内包フラーレンを直接アニオン化して抽出するトリエチルアミン(TEA)/アセトン混合溶媒抽出法により Y_2C_{80} の抽出に成功した[2]。しかし、この抽出物は Y_2C_{80} 以外に他のフラーレン・金属内包フラーレンを含んだ混合物であり、 Y_2C_{80} の構造などについての情報は得られず、分離法の実用化が必要とされていた。

金属内包フラーレンの分離法は、トルエンを溶離液とした高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が一般的だが、 Y_2C_{80} のアニオンは、ほぼ無極性のトルエン中で非常に不安定であるため、極性溶媒であるアセトンを溶離液としたHPLCが試された。しかし、HPLCカラムへの保持がほとんどなく分離には至らなかった。

そこで本研究では、イオンペアクロマトグラフィーによる分離を試みた。イオンペアクロマトグラフィーとは溶離液にイオンペア試薬と呼ばれるイオン性物質を添加することで、イオン性の目的物とイオン対を形成させ保持を増大させる手法である。その結果、アニオンでのみ安定な $Y_2@C_{80}(I_h)$ の単離に成功し、その性質を調べたので報告する。

【実験】 Y/C 混合ロッド(原子数比 Y:C=2:98)を用いてアーク放電を行い(He 圧 500 Torr、電流値 40 A)、得られたススを TEA/アセトン混合溶媒(体積比 TEA:アセトン=1:3)で還流抽出した。抽出物に対して 2 段階のイオンペアクロマトグラフィーによる分離を行った。2 段階とも溶離液にテトラブチルアンモニウムブロミドをイオンペア試薬としたアセトン溶液を用いた。1 段階目はカラムに Buckyprep を、2 段階目は Buckyprep-M を用いた。単離された Y_2C_{80} について質量スペクトル、UV-vis-NIR 吸収スペクトル、ESR スペクトル測定を行った。

【結果と考察】 図 1 にイオンペアクロマトグラフィーの(a)1 段階目と(b)2 段階目のクロマトグラムを示す。1 段階目は TEA/アセトン混合溶媒による抽出物を注入試料とし、分画 A を分取した。2 段階目は分画 A を注入試料とし、分画 B を分取した。分画 B の質量スペクトル(図 1(b)挿入図)から、 Y_2C_{80} が単離されたことがわかる。また、吸収スペクトル(図 2)より、 $Ce_2@C_{80}(I_h)$ アニオンとスペクトルの形がほぼ一致していることから、 Y_2C_{80} が $C_{80}(I_h)$ ケージを持った $Y_2@C_{80}(I_h)$ であることが言える。よって、本研究の手法が、今まで存在しないと考えられてきたアニオンでのみ安定な $M_2@C_{80}(I_h)$ の単離に有効であることが示された。

図 2 の $Ce_2@C_{80}(I_h)$ の中性とアニオンの吸収スペクトルの形がほぼ変わらないことから、アニオン化によって得られた余分の電子が、ケージではなく内部の金属ダイマーに分布していることがわかり、また $Y_2@C_{80}(I_h)$ においても同様の状態であることが示唆される。このことは、 $Y_2@C_{80}(I_h)$ の ESR スペクトル(図 3)における超微細結合定数が大きいことから確かめられた。

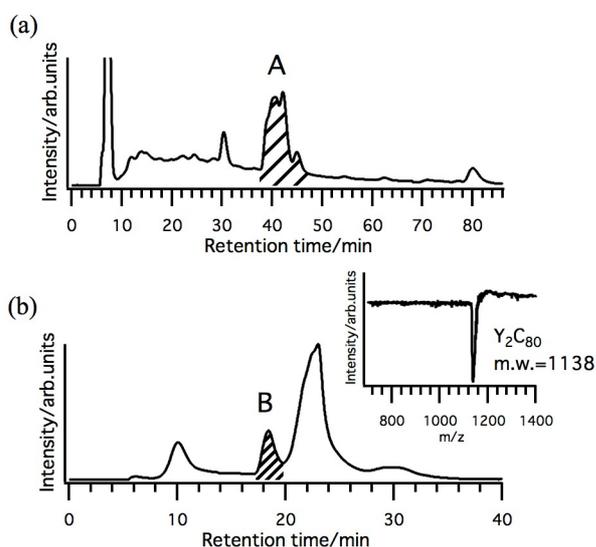


図 1 HPLC クロマトグラム
(a) 1 段階目 (b) 2 段階目
[(b)の挿入図は分画 B の質量スペクトル]

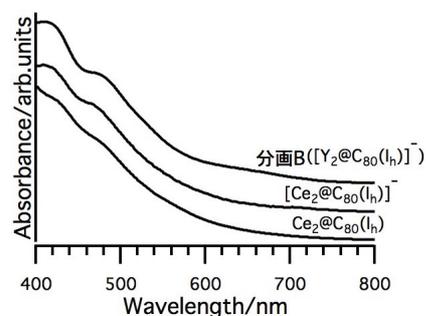


図 2 $M_2@C_{80}(I_h)$ の吸収スペクトル

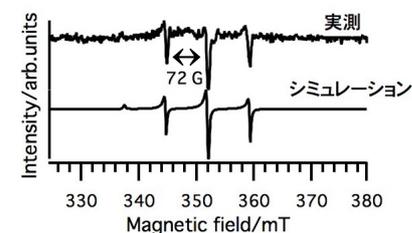


図 3 $Y_2@C_{80}(I_h)$ の ESR スペクトル
(X band, 4 K)

[1] T. Zuo, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12992-12997 (2008).

[2] T. Kodama, et al., *The 41st Fullerene-Nanotubes General Symposium*, 31 (2011).

3P079

3D プリンタを利用したナノ粒子生成装置の開発 (日大・文理) ○北村 剣、十代 健

Development of nanoparticle production apparatus with 3D printed nozzle

(College of Humanities and Sciences, Nihon Univ.) ○Ken Kitamura, Ken Judai

【序】量子サイズ効果を示すナノ粒子は、そのサイズや形状で電子状態が変化するため様々な生成方法が提案されている。本研究ではナノ粒子の生成法の中で物理的気相法のひとつであるマグネトロンスパッタ法に着目し、装置開発を行った。マグネトロンスパッタ法は、スパッタ法の中でも生成量が多いメリットがある。また、粒子径を制御するという点では、放電時の電圧と電流・アルゴンガスの流量や圧力をコントロールすることが重要となる。本研究では、マグネトロンスパッタ装置のスパッタ部下流に、3D プリンタを利用したプラスチック製ノズルを導入する工夫をした。このノズルの形状によって、スパッタ部のアルゴンガス圧は大きく左右されることになる。よってノズル形状を試行錯誤を重ねるのが一般的であるが、ここで試作が容易な 3D プリンタのメリットが活かせる。通常旋盤加工等一定の技術と手間が必要な試作を簡便化できることで、形状の最適化を容易に繰り返すことが可能となる。ノズル形状やアルゴンガス圧を最適化し、サイズの制御されたナノ粒子を必要量生成できる装置を目指した。

【実験】開発した装置の概略図を Fig.1 に示した。真空チャンバー上部のスパッタ部でターゲットとなる金属試料へマグネトロンスパッタを行い、その下流にプラスチックノズルを取り付け、最下部の蒸着部にて蒸気圧の低い液体を入れたスクリー管瓶や結晶さらで回収できるようにしている。スパッタ源は O リングタイプの直線タイプモデル(Lesker, TM1AS10)を用いており、スパッタ装置に取り付けたガス流量コントローラー(HORIBA, SEC-E40)・ピラニー圧力計(EDWARDS, APG-M-NW16)といった制御機器はシリアル・ペリフェラル・インタフェース(SPI)接続を介して、またスパッタ用電源は USB 接続を介して安価なコンピュータである Raspberry Pi(Raspberry Pi 2, Model B, 1GB RAM)で制御した。SPI 接続ではアナログ-デジタルコンバータ(ADC)の MCP3002-I/P(2ch 10bit)、デジタル-アナログコンバータ(DAC)の MCP4922-E/P(4ch 12bit)を用いて、C++言語で作成した

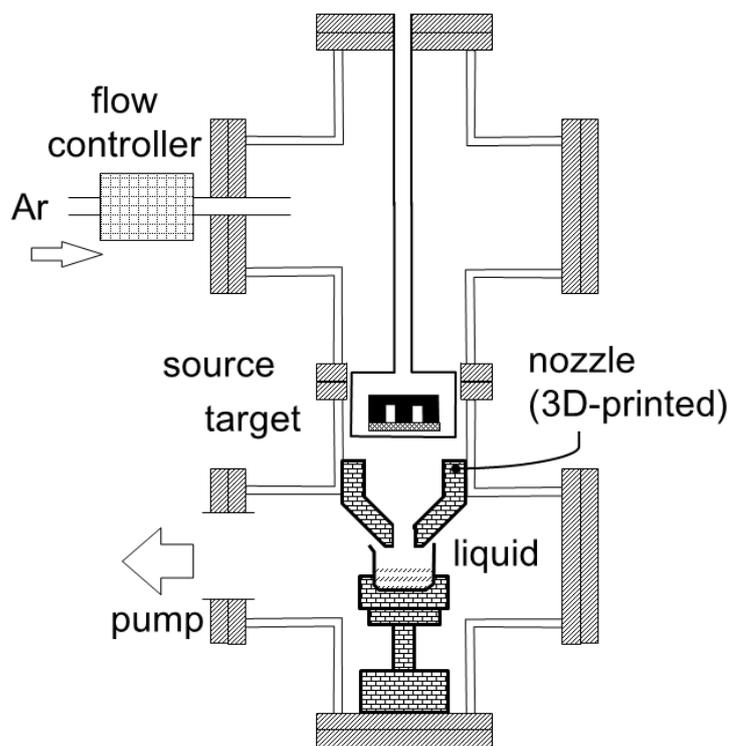


Fig.1 装置概略図

プログラムと通信している。また、Qt 4.8.7 を用いて Fig.2 に示すようにグラフィカルな制御が行えるようにしている。本装置ではスパッタ源のノズル以外に蒸着部の高さが調整できるような結晶さら用の台座も 3D プリンタで作成したものをを用いている。

前処理としてロータリーポンプで 2 時間の吸引を行い、 10^{-4} Torr 程度までチャンバー内の圧力を下げた。前処理後、アルゴンガス流量を設定しガス圧の安定を待ってから、直流電圧を印加し放電を起こした。10~30 分間の放電により、ナノ粒子を蒸着した後で大気開放した。真空チャンバーよりナノ粒子を蒸着した結晶さら内の液体を回収し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。スパッタした粒子を蒸着する媒体として、液体である平均分子量 400 のポリエチレングリコール[$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$] (PEG400) を用いた。これは液体を用いることで回収後の紫外可視吸収スペクトルの測定を簡便にするためであり、ポリエチレングリコールは蒸気圧が低いいため真空チャンバー内でも使用可能である。また本研究では金属試料としては金のみを使用している。

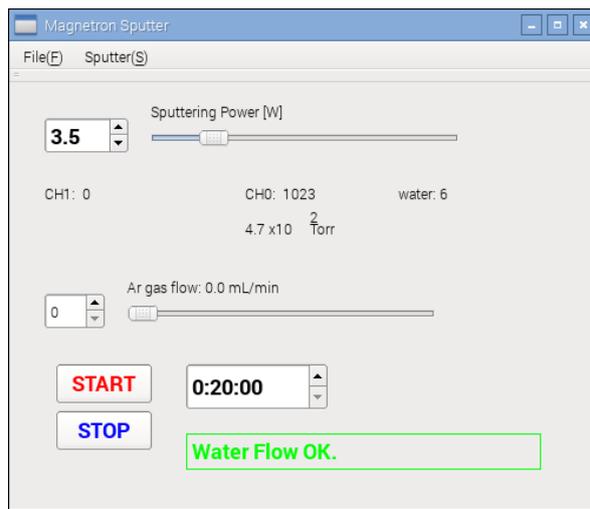


Fig.2 Qtによるプログラムの制御画面

【結果と考察】 $\varnothing 5$ mm 穴を持つノズルを 3D プリンタで作成し、Sputtering Power 3.5W（平均電圧 280~300V, 平均放電電流 0.010~0.012A）、時間 20 分間、ガス流量 6.0mL/min、スパッタ中のガス圧 7.2×10^{-2} Torr の条件下で蒸着を行った。蒸着後大気開放し、取り出したポリエチレングリコールの蒸着物の紫外可視吸収スペクトルを測定した。その結果を、Fig.3 に示す。540nm 付近に観測したピークは金ナノ粒子のプラズモン吸収における特徴的なピークであり、本実験装置において 20 分という短時間の蒸着であっても光学的に分析可能な十分量の金ナノ粒子生成に成功していることを示している。

今回の実験では真空中に 3D プリンタで作成したプラスチック製のノズルを導入しているが、本来プラスチックは一般的な真空用材料と比較して吸着ガスの脱離量が大きく、それがスパッタリングの際に影響を与えることも危惧された。しかし本セットアップではロータリーポンプによる真空度であり、問題なくスパッタリングが可能であることが分かった。

3D プリンタを用いたマグネトロンスパッタ法によるナノ粒子生成装置の開発に成功したので、次は 3D プリンタによるノズルの最適化でナノ粒子のサイズを制御していくことに取り組んでいく。

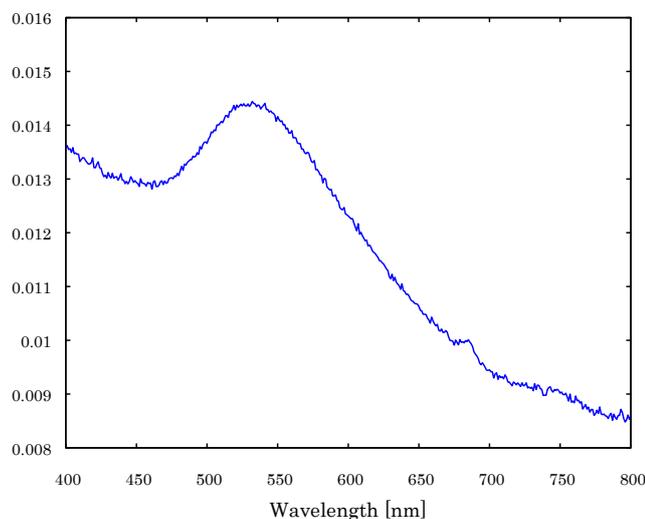


Fig.3 PEG400中に蒸着した金の吸収スペクトル

セレンラート及びテルロラート配位子が金 25 量体クラスターの 電子・幾何構造に与える影響の解明

(東理大院総合化学¹⁾, 東理大理²⁾) ○若山彰太¹⁾, 藏重亘¹⁾, Sakiat Hossain^{1,2)},
根岸雄一^{1,2)}

Effects of selenolate and tellurolate ligands on electronic and geometrical structure of Au₂₅ cluster

(Grad. Sch. of Chem. Sci. Technol., Tokyo Univ. of Sci.¹⁾, Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.²⁾)
○Shouta Wakayama¹⁾, Wataru Kurashige¹⁾, Sakiat Hossain^{1,2)}, Yuichi Negishi^{1,2)}

【背景】

チオラート保護金クラスター (Au:SR) は、バルクの金では見られないサイズ特異的な物性を発現することから注目を集めているナノ物質である。中でも Au₂₅(SR)₁₈ は特に研究が行われている金クラスターであり、幾何構造や物性について、多くの知見が得られている。Au₂₅(SR)₁₈ にさらに高次の機能を付与する上では、異なる機能性有機配位子を導入する配位子交換反応が有効である。配位子交換反応を用いると、セレンラート (SeR) やテルロラート (TeR) などの他のカルコゲナートを配位子に含むクラスターを合成することも可能である。セレン (Se) とテルル (Te) は周期表上にて、硫黄 (S) と同族に属している。しかしながら、これらの元素間では、原子半径や電気陰性度が互いに異なっているため、SeR や TeR を配位子に含む金クラスターにおいては、Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる金-配位子間結合が形成され、それにより Au₂₅(SR)₁₈ とは異なる物理的/化学的性質の発現が明らかにされている¹⁻³⁾。しかしながら、そうした他のカルコゲナートとの配位子交換については、優先交換サイトや電子構造変化に関して、未だ限られた情報しか得られてはいない。そこで本研究では、Au₂₅(SR)₁₈ の配位子交換反応に関する研究を行った。

【実験】

始めに、前駆体である Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ を既報の方法により合成した。その後、Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ とクラスターに対して 0.3 倍 (1) のベンゼンセレンオール (PhSeH) および 0.3 倍 (2)、0.5 倍 (3)、0.75 倍 (4) のジフェニルジテルリド ((TePh)₂) をジクロロメタン溶液中で攪拌することで、目的のクラスター (Au₂₅(SePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (1)、Au₂₅(TePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (2-4)) を得た。得られたクラスターを蒸気拡散法にて結晶化させ、単結晶 X 線構造解析により SePh および TePh の置換サイトについて調べた。

【結果および考察】

Figure 1 に、1-4 のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 質量スペクトルをそれぞれ示す。いずれの質量スペクトル中においても、Au₂₅(SC₂H₄Ph)₁₈ に加え、Au₂₅(SePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (1 ≤ x ≤ 2) もしくは Au₂₅(TePh)_x(SC₂H₄Ph)_{18-x} (1 ≤ x ≤ 2) に帰属されるピークが観測された。このことは、いずれの反応においても配位子交換が生じていること、また、生成物に含まれる交換配位子数は 2 個以内に抑えられていることを示している。質量スペクトルより、1-4 の平均の化学組成はそれぞれ、Au₂₅(SC₂H₄Ph)_{17.53}(SePh)_{0.47}、Au₂₅(SC₂H₄Ph)_{17.90}(TePh)_{0.10}、

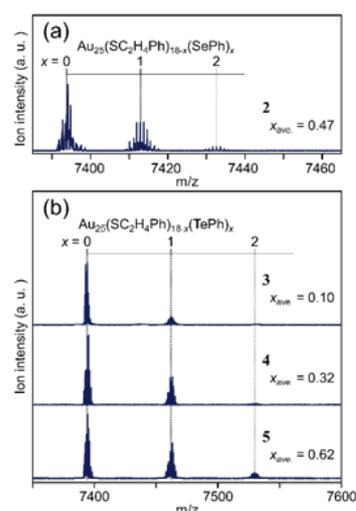


Figure 1. 各クラスターの ESI 質量スペクトル。

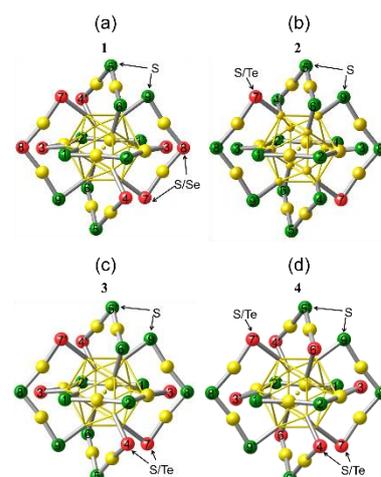


Figure 2. 単結晶 X 線構造解析により得られた各クラスターの構造。

Table 1. 各配位サイトにおける導入配位子の占有率

cluster	ligand sites								
	1, 1'	2, 2'	3, 3'	4, 4'	5, 5'	6, 6'	7, 7'	8, 8'	9, 9'
1	0	0	4.39	4.37	0	0	10.7	3.41	0
2	0	0	0	0	0	0	3.54	0	0
3	0	0	5.4	4.0	0	0	7.24	0	0
4	0	0	10.0	4.4	0	2.61	14.37	0	0

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.68}(\text{TePh})_{0.32}$ および $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.38}(\text{TePh})_{0.62}$ と見積もられた。こうして得られた 4 つのクラスターを結晶化させたところ、黒色の針状結晶が得られた。Figure 2 に、単結晶 X 線構造解析により得られたこれらクラスターの骨格構造を示す。1 では、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ に含まれる 18 個の配位子のうち 10 個については $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ により完全に占められている。それに対して、残りの 8 個の配位子は、 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ と SePh のどちらかにより占められている (Figure 2(a))。Table 1 には、各配位サイトにおける $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ と SePh の占有率を纏めた。各配位サイトの占有率より、結晶に含まれるクラスターの化学組成は

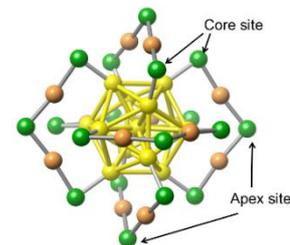


Figure 3. 配位サイト

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.54}(\text{SePh})_{0.46}$ と見積もられた。この化学組成は、質量分析 (Figure 1(a)) より見積もられた化学組成と非常によく一致していた。得られた幾何構造について、~85% の SePh は金属コアに近い配位サイトのサイト (core site; Figure 3) に位置している。金属コアに遠い配位サイトのサイト (apex site; Figure 3) の SePh の割合は、~15% に限られている。このことは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と PhSeH の反応では、core site の配位子にて交換の生じたクラスターが主たる生成物として生成することを示している。 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $(\text{TePh})_2$ の反応についても同様な結果が得られた。Figure 2(b)–(d) にそれぞれ、2–4 の幾何構造を示す。これらのクラスターについても、各配位サイトの占有率 (Table 1) より見積もられたクラスターの化学組成 ($\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.93}(\text{TePh})_{0.07}$, $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.67}(\text{TePh})_{0.33}$, $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{17.42}(\text{TePh})_{0.58}$) は、質量分析 (Figure 1(b)) より見積もられた化学組成と非常に良く一致していた。これらの幾何構造において、全ての TePh は core site に位置している (Figure 2(b)–(d), Table 1)。このことは、 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ と $(\text{TePh})_2$ の反応においても、core site の配位子にて交換の生じたクラスターが主たる生成物として生成することを示している。こうした core site での交換の優先性は、 RSH を交換配位サイトに用いた反応の場合の優先性と同じである。しかしながら、 RSH を交換配位サイトに用いた場合には、室温での溶液中にて生成物間もしくは生成物内にて交換反応が発生するため、室温での長時間放置後には、core site 置換体と apex site 置換体の存在比は、site 数 (Figure 3) に対応した 2:1 へと変化する⁴。それに対して今回の実験では、反応に 6 時間を要していることに加え、単結晶化のために、生成物を溶液中にてさらに 4~5 日間放置しているにも関わらず、1–4 においては、core site の配位子にて交換の生じたクラスターが高い割合で含まれていた (Figure 2, Table 1)。このことは、交換配位サイトに SePh や TePh を用いた場合には、交換配位サイトに RSH を用いた場合よりも、core site 置換体の優先性が高まることを示している。 SePh や TePh を交換配位サイトに用いた場合には、core site 置換体の方が apex site 置換体よりエネルギー的に大きく安定化する、もしくは core site 置換体の生成後、配位子もしくは金-配位子錯体の遊離が抑制されるため²、長時間放置後も、core site 置換体が高い割合で存在するものと予想される。

【まとめ】

本研究により、 SePh や TePh を用いた配位子交換反応においては、金属コアに近いサイトの配位子にて交換の生じたクラスターが主たる生成物として生成することが明らかになった⁵。また、微分パルスボルタンメトリー (DPV) および光学吸収分光から、連続的交換により誘起される酸化還元電位や HOMO-LUMO ギャップの変化が定量的に明らかとなったので、発表では併せて報告する⁵。

[1] Y. Negishi, W. Kurashige, U. Kamimura, *Langmuir*, 2011, 27, 12289–12292.

[2] W. Kurashige, Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3, 2649–2652.

[3] W. Kurashige, Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5, 2072–2076.

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

[5] S. Hossain, W. Kurashige, **S. Wakayama**, Y. Negishi, *et al.*, *in preparation*.