

HD-VSFG分光法で観測された空気／混合界面活性剤水溶液界面の水分子の配向のアルキル鎖長依存性

筑波大院数理物質

○佐々木伸一，奥野将成，石橋孝章

Alkyl chain length dependence of orientations of water molecules at air/catanionic surfactant mixture solution interfaces observed by HD-VSFG spectroscopy

○Shinichi Sasaki, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate school of pure and applied sciences, University of Tsukuba, Japan

【Abstract】 Equimolar mixtures of cationic and anionic surfactants (catanionic surfactants) are more surface active than single ionic surfactants. Aqueous catanionic surfactant solutions form adsorbed monolayers at lower concentration. Many studies of catanionic surfactant solutions have been reported. However, the structures in the vicinity of air/catanionic surfactant solution interfaces, especially orientations of water molecules are unknown. In this study, we have investigated orientations of water molecules at air/ $SC_mS:C_nTAB$ (1:1) (Fig. 1) catanionic surfactant solution interfaces by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy. This method has high interface selectivity and capability to distinguish molecular orientations. Varying alkyl chain length of compounds, we measured 12 aqueous catanionic surfactant solutions. $Im[\chi^{(2)}]$ spectra in the CH and OH stretching regions indicate that adsorbed monolayers of catanionic surfactants induce orientations of interfacial water molecules. Moreover, we found that orientations of interfacial water molecules are independent of alkyl chain length of cationic surfactants but dependent on that of anionic surfactants.

【序】 陰イオン性界面活性剤 SC_mS ($C_mH_{2m+1}SO_4Na$) と陽イオン性界面活性剤 C_nTAB ($C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$) (Fig. 1) の混合物は単一の界面活性剤と比較して界面活性が高く、その水溶液は低濃度で界面に吸着膜を形成することが報告されている[1]。この系についてこれまでに様々な研究が行われているが、界面近傍の構造については不明な点が多く、界面の水分子の配向も未解明な点のひとつである。本研究では高い界面

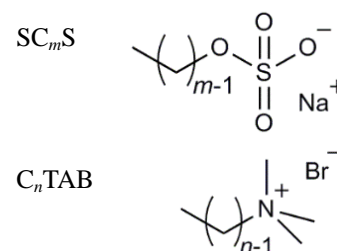


Fig. 1. Chemical structures of SC_mS and C_nTAB .

選択性を持ち、分子の配向の情報を得ることのできるヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光法を用いて、界面活性剤のアルキル鎖長 m 、 n ($m=10, 12, 14$ 、 $n=10, 12, 14, 16$) の異なる 12 種類の全濃度 $5 \mu M$ $SC_mS:C_nTAB$ (モル濃度比 1 : 1) 混合水溶液界面を測定し、CH 伸縮領域の信号から界面活性剤の膜の形成の有無を判断した。そして OH 伸縮振動バンドの符号から界面の水分子の配向の上下を、強度から配向度を推定した。さらにそれらのアルキル鎖長 m 、 n 依存性を検討した。

【方法】 全濃度 $5 \mu\text{M}$ $\text{SC}_m\text{S}:\text{C}_n\text{TAB}$ 水溶液は $5 \mu\text{M}$ SC_mS 、 $5 \mu\text{M}$ C_nTAB 水溶液を同量ずつ混合することで調製し、トラフに注いでその空気/水溶液界面を測定した。HD-VSFG 分光法では試料に2つの異なる振動数の光を入射してこれらの和の波数をもつ SFG 光を発生させ、これと位相の規定された光である局部発振器 (LO) が干渉した信号を得る。プローブ光として波長 630 nm の可視光と、波数 $2800\text{-}3100 \text{ cm}^{-1}$ (CH 伸縮領域)、 $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ (OH 伸縮領域) の IR 光を用いた。偏光配置は SSP (SFG 光と可視光が S 偏光、IR 光が P 偏光) とした。

【結果・考察】 アルキル鎖長の組み合わせが $(m, n) = (10,10)$ 、 $(10,12)$ 、 $(12,10)$ 、 $(14,16)$ の水溶液界面では、トラフに滴下後 90 分以降の測定で CH 伸縮領域に信号が検出されなかった。この結果は、この時間内で界面活性剤の膜が界面に形成しなかったことを示している。Fig. 2(a)にこれらの試料の OH 伸縮領域のスペクトルを示す。これらのスペクトルは超純水のものと同様の概形であった。このことから、膜が形成していない試料界面の水の配向は超純水のものと同様であると考えられる。

これら以外の8つの組み合わせの試料では、ある時間経過後に、CH 伸縮領域に信号が出現し界面に膜が形成した。膜形成以前の時間においては CH 伸縮領域に信号が検出されず、OH 伸縮領域のスペクトルも Fig. 2(a)の膜が形成しなかった試料と同様の概形であった。Fig. 2(b)に膜形成後のこれらの試料の OH 伸縮領域のスペクトルを示す。どのスペクトルも超純水のものとは異なっていた。 $m=10$ の水溶液ではこの領域に信号が検出されなかった。これは界面の水分子が配向をもたないことを示している。 $m=12, 14$ の水溶液では $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ において水素結合した OH 伸縮振動に由来する正のバンドが現れた。この結果は、これらの水溶液界面で水分子が H 原子上向きの配向をもつことを示している。膜形成前後の OH 伸縮領域のスペクトルの変化から、混合界面活性剤の膜は界面の水分子の配向を変化させることが示唆された。OH 伸縮振動バンドの強度は C_nTAB のアルキル鎖長 n には依存しなかったが、 SC_mS のアルキル鎖長 m の増加にしたがって顕著に増大した。バンド強度は分子の配向度を反映しているので、 $\text{SC}_m\text{S}:\text{C}_n\text{TAB}$ (1 : 1) 混合水溶液界面の水分子の配向度は、 m の増加にしたがって上昇することが示唆された。発表では、この特異的なアルキル鎖長依存性の要因についても議論する。

【参考文献】

[1] Lucassen-Reynders, E. H., Lucassen, J., and Giles, D. J. *Colloid Interface Sci.* **81**, 150 (1981).

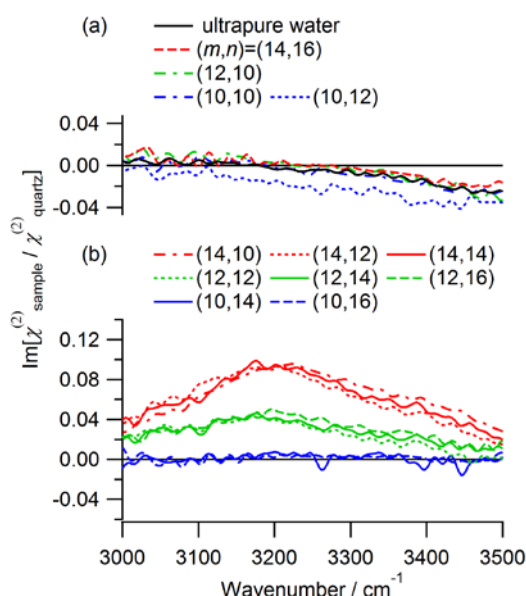


Fig. 2. $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectra of air/ultrapure water and air/ $\text{SC}_m\text{S}:\text{C}_n\text{TAB}$ solution interfaces in the H-bonded OH stretching region. (a) Samples whose spectra have no peaks in the CH stretching region. (b) Samples whose spectra have peaks in the region.

**電解質溶液/電極界面への
ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の応用**

¹理研田原分子分光, ²東工大理学院, ³理研光量子工学領域

○佐山篤^{1,2}, 二本柳聡史^{1,3}, 大島康裕², 田原太平^{1,3}

Application of heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy to electrolyte solution/electrolyte interface

○Atsushi Sayama^{1,2}, Satoshi Nihonyanagi^{2,3}, Yasuhiro Ohshima¹ and Tahei Tahara^{2,3}

¹ *Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN, Japan*

² *Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, Japan*

³ *Ultrafast Spectroscopy Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics (RAP), Japan*

【Abstract】 Heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy at electrolyte solution/electrode interfaces is realized for the first time. The study of electrolyte solution/electrode interface is important to consider the working mechanism of energy device such as Li-ion battery. However, the molecular-level picture of electrolyte solution/electrode interfaces is still unknown because methods to measure molecules only at those interfaces are limited. HD-VSFG spectroscopy, which is one of the interface-selective measurements, has been used for air/liquid interfaces, but not for electrolyte solution/electrode interfaces due to IR absorption by the solvent. In this work, we overcome that problem and applied HD-VSFG to electrolyte solution/electrode interfaces.

【序】 凝縮相同士の界面は埋もれた界面とよばれ、その分子論的な知見を得ることは、分子科学分野だけではなく材料科学、生命科学などの分野においても大きな課題となっている。特に、リチウムイオン電池などに代表されるエネルギーデバイスの性能向上を考える上で、その反応場である電解質溶液/電極界面の分子論的な振る舞いを理解することは極めて重要である。しかしながら、電解質溶液/電極界面はその限られた領域を選択的に測定しなければならないという困難さがあり、未だに多くの知見は得られていない。このため、界面選択的な測定手法の一つである振動和周波発生(VSFG)分光法をさらに発展させた、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法の適用が期待されている。HD-VSFG 分光法は従来の VSFG 分光法とは異なり、和周波信号光の位相と電場振幅を決定し、分子の二次非線形感受率($\chi^{(2)}$)そのものを得ることが可能である[1]。これまでに HD-VSFG 分光法は気体/液体、透明固体/液体界面などに適用されており、多くの知見を与えてきた[2,3]。しかし、電解質溶液/電極界面には電解質溶媒による赤外光の吸収や位相基準が不明であるといった問題があり、これまでは適用できなかった。本研究ではこれらの問題を解決するため、その場参照法を考案し、それを利用することで世界で初めて電解質溶液/電極界面の HD-VSFG 分光測定に成功した。

【方法 (実験・理論)】 HD-VSFG 分光法の光学系は既報の通りである。レーザー光源として、チタンサファイア再生増幅器(Spectra Physics, Solstice : 1 kHz, 3.2 mJ, ~100 fs)を用いた。出力光の約 2/3 を光パラメトリック増幅器および差周波発生(Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I)へ入力し、中赤外光パルスを得た。残りの約 1/3 は基本波のま

ま 4f グレーティングフィルターにより線幅約 5 cm^{-1} に狭帯域化し、可視光パルスとして用いた。可視光および赤外光は最初に y-cut 水晶に集光し、水晶由来の和周波を発生させ、それを局所発信(LO)光とした。LO 光、可視光、赤外光はさらに試料へと集光させ、試料由来の和周波信号光を発生させた。試料から発生した和周波信号光と試料で反射した LO 光による干渉パターンをポリクロメータおよび CCD(Andor, Newton)を用いてマルチチャンネル検出した。可視光、赤外光の偏光はいずれも p 偏光とし、和周波信号光については p 偏光成分のみを検出した。作用電極は、z-cut 水晶上に蒸着させた膜厚約 100 nm の白金電極を用いた。対極には白金線、参照極には銀線を用いた。電解質溶液は 0.1 M LiCF_3SO_3 アセトニトリル溶液を用いた。厚さ 2 mm の CaF_2 窓を光学窓として用いた。

【結果・考察】 Fig. 1 に本研究で得られた 0.1 M LiCF_3SO_3 アセトニトリル溶液/白金界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルの (a) 虚数部 ($\text{Im} \chi^{(2)}$)、(b) 絶対値の二乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) を示す。電極電位が 2.0 V の時、 2940 cm^{-1} 付近にアセトニトリルのメチル基の対称伸縮振動に帰属される上向きバンドが観測された。このバンドは電極電位を負側に走査するにつれて小さくなった。1-オクタデカンチオール(1-ODT)の自己組織単分子膜を用いた測定から、上向きバンドはメチル基が電極側を向いた分子配向であると帰属できている。この結果から正電位ではメチル基が電極側を向いており、負電位になるにつれてアセトニトリルの配向が変化していることが明らかとなった。正電位においてメチル基が電極側を向いているのは共存する陰イオンが電極表面に吸着しており、吸着した陰イオンとアセトニトリルが相互作用するためだと考えられる。負電位になると陰イオンが電極表面から脱離するため、アセトニトリルの配向が乱された結果、バンドの振幅が小さくなったと考えられる。過去の和周波発生分光を用いた研究[4]では正電位ではニトリル基が電極側を向くと推測されていたが、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ を実験的に観測できたことで予想とはまったく逆の配向をとることが明らかとなった。

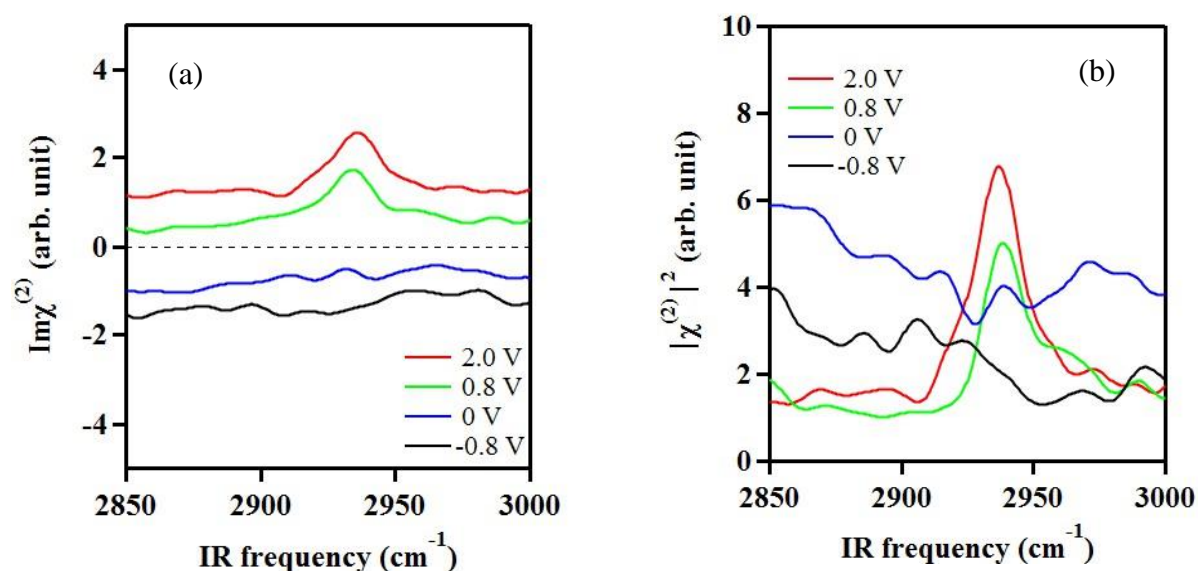


Fig. 1 (a) $\text{Im} \chi^{(2)}$ and (b) $|\chi^{(2)}|^2$ spectra of 0.1 M LiCF_3SO_3 acetonitrile solution / platinum interface at various electrode potential.

【参考文献】

- [1] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
- [2] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Chem. Rev.*, **117**, 10665 (2017).
- [3] A. Myalitsin *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9357 (2016).
- [4] S. Baldelli *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 654 (2001).

Identification of ordered and disordered Langmuir films through computational sum frequency generation spectroscopy

○ Lin Wang^{1,2}, and Akihiro Morita^{1,2}

¹ *Department of Chemistry, Tohoku University, Japan*

² *ESICB, Kyoto University, Japan*

[Abstract]

The structures and orientations of Langmuir films, formed by 1-dodecanol on water surface, were investigated by using molecular dynamics (MD) simulation and computational analysis of sum frequency generation (SFG) spectroscopy. A general model of long-chain alcohols was proposed on the basis of charge response kernel theory. The present model is constructed with parameters for constituent functional groups, and can be readily extended to analogous alkyl molecules. Using this model, molecular orientation, disorder and SFG spectra of Langmuir films were analyzed. The results allow us to clarify microscopic relationship between SFG spectra and molecular structure of Langmuir films.

[Introduction]

Amphiphilic molecules with long-chain alkyl moieties, such as phospholipids, long-chain alcohols and carboxylic acids, can form ordered monolayer structures on hydrophilic surface. Such ordered structure is seen in Langmuir films, self-assemble monolayer, Langmuir-Blodgett (LB) films, etc. The ordered structures are readily (often spontaneously) constructed, and widely utilized for various devices or functionalized interfaces. Detailed structural characterization of these film is important to understand the properties, though available techniques to characterize such wet and soft interfaces are rather limited.

The sum frequency generation (SFG) spectroscopy has been used to investigate Langmuir monolayers due to its highly surface sensitivity.^[1] The SFG spectra are known to be sensitive to molecular orientation and conformational disorder of alkyl groups in the Langmuir monolayer. Reliable theoretical support to analyze the observed SFG spectra is essential to fully extract the microscopic information of Langmuir films.

The quantitative analysis of C-H stretching band of Langmuir monolayers is quite challenging to theoretical calculation. It requires an accurate model to describe symmetric stretching, asymmetric stretching and Fermi resonance included in the C-H band. At the same time, the contribution from different conformer should also be considered. We have developed suitable molecular model of C-H groups in the case of small alcohols so far.^[2,3] Based on these development, the present work aims at proposing a general and transferable model for alkyl molecules, and extend our methods to investigate the ordered and disordered structures of Langmuir monolayers. This work will realize the computational analysis of C-H stretching vibrational spectra of large organic molecules through MD simulation, and lead to further computational studies of polymer and protein systems.

[Model and Method]

In this work, we chose 1-dodecanol [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$] as target molecule. In reliable MD simulations of SFG spectra, molecular modeling is of key importance. The polarized model is based on charge response kernel (CRK), which can be obtained from *ab initio* calculations. However, it is time consuming to perform quantum mechanical (QM) calculations on large molecules, especially when different conformers are involved in systems. In this case, we proposed a systematic method to obtain the polarizable parameters from *ab initio* calculations of small molecules in training set (ethanol, propanol and butanol). The proposed strategy takes account of possible conformers, and allow us to theoretically investigate the C-H stretching SFG spectra of large organic molecules. It can also be readily transferred to other large molecules with acceptable computational cost.

[Results and Discussion]

Table. 1. Calculated molecular properties of alcohols.

	Density(g/mL)		ΔH_v (kcal/mol)		Surface tension (mN/m)	
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
ethanol	0.774(0.003)	0.785	10.18(0.23)	10.12	23.7(4.0)	22
propanol	0.799(0.002)	0.799	11.40(0.19)	11.35	22.7(4.2)	23.3
butanol	0.797(0.002)	0.806	12.79(0.21)	12.52	21.9(4.1)	24.9
octanol	0.802(0.003)	0.822	15.53(0.26)	16.98	27.6(5.5)	27.1

First, MD simulations for bulk and interface of ethanol, propanol, butanol and octanol liquid were carried out to validate the performance of the presented model. The calculated molecular properties, such as density, heat of vaporization and surface tension are in good agreement with experimental results (Table 1). The SFG spectra of target molecules were also calculated and compared with experimental data^[4] (Figure 1).

After the validation of the model, it is used to perform MD simulation of 1-dodecanol on water surface. Several surface areas were chosen to represent the different phase of Langmuir films on water. The orientation of tail chain, disordered ratio, and SFG spectra are simultaneously analyzed. The results will be shown in presentation.

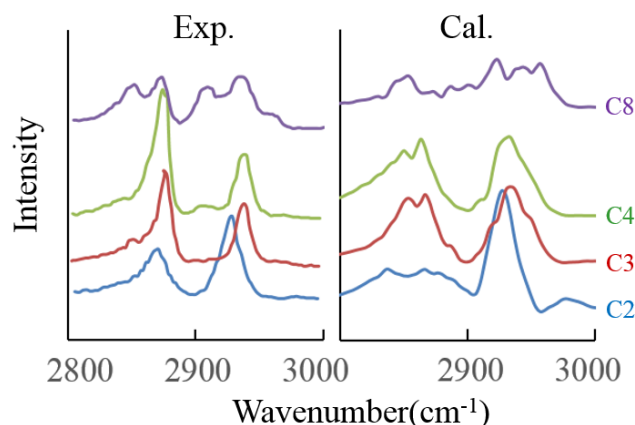


Figure. 1. Calculated and experimental^[4] *ssp*-SFG spectra of alcohols.

[References]

- [1] W. Sung, D. Kim, Y. R. Shen. *Curr. Appl. Phys. A* **2013**, *13*, 619-632
- [2] (a) T. Ishiyama, V. V. Sokolov, A. Morita, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024509. (b) *ibid.* **2011**, *134*, 024510.
- [3] (a) L. Wang, T. Ishiyama, A. Morita, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 6687-6700, (b) *ibid.* **2017**, *121*, 6701-6712.
- [4] R. Lu, W. Gan, B. H. Wu, Z. Zhang, Y. Guo, H. F. Wang. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14418-14129

振動和周波発生分光法による溶媒抽出機構の研究

原子力機構・基礎工センター

○日下良二, 渡邊雅之

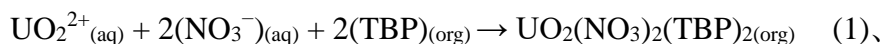
Solvent extraction mechanism studied by vibrational sum frequency generation

○Ryoji Kusaka, Masayuki Watanabe

Nuclear Science and Engineering Center, Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan

【Abstract】 Liquid-liquid solvent extraction is a significantly important technique for the separation and purification of metals. Metals dissolved in aqueous phase are extracted to organic phase through the formation of metal complexes with a specific kind of ligands, so-called extractants. Generally, extractants such as tributyl phosphate (TBP) are surface active because of their amphiphilic nature, hence they come to the organic/aqueous interface and the interface is considered to be the site where the complex formation between metals and extractants occurs. However, it is difficult to observe metal complexes at the interface and understand solvent extraction mechanism taking place at the interface, partly because metal complexes transfer to organic phase after the complex formation at the interface. Recently, we were able to trap a metal complex at the interface by excluding the organic phase to prevent the metal complexes at the interface from transferring to the organic phase, and successfully investigated the structure of the interfacial metal complex using vibrational sum frequency generation (VSFG) spectroscopy.[1] By applying this technique to the system of the uranyl (UO_2^{2+}) extraction by TBP, we investigated its solvent extraction mechanism.

【序】 溶媒抽出法は極めて重要な金属の分離精製法の1つである。一般的な溶媒抽出では、金属イオンが溶けた水相と、抽出剤と呼ばれる錯形成試薬（配位子）を溶かした有機相を接触させ、金属錯体として金属を水中から有機相へ移動させて分離する。使用される抽出剤は水に難溶で界面活性であるため、界面に於いて金属と抽出剤の錯形成が起こることによって有機相へ金属が抽出されると考えられている。しかしながら、実験的な困難さが原因で、界面で起こる溶媒抽出の機構の詳細は未知のままである。実験が困難な理由の一つとして、界面で金属錯体が形成されると有機相へ抽出されてしまうので、界面で金属錯体を捉えることは難しいことが挙げられる。そこで最近我々は、有機相を除去することによって、抽出剤/水相界面（水溶液表面）で金属錯体を捕捉し、振動和周波発生（VSFG）分光法によって界面に於ける金属錯体を捉えることに成功した[1]。本研究では、この方法をリン酸トリブチル（TBP）によるウラニルイオン(UO_2^{2+})の抽出



に適応し、界面で TBP と UO_2^{2+} と NO_3^- の錯体を捉えることで溶媒抽出機構を調べることを試みた。

【方法 (実験)】 TBP (10^{-4} M)、硝酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0.1 M)、硝酸 (3 M) を

溶解した水溶液を調整した。TBP は界面活性のため水表面で TBP/水溶液界面を形成する。調整した試料水溶液の表面に、可視光(795 nm)と赤外光(~7000 nm)のフェムト秒レーザーパルスを集光し、和周波光(ω_{SFG})を発生させ、分光器へ導入し、CCD でマルチチャンネル検出した。GaAs 表面からの発生した和周波光強度で規格化したものを VSFG スペクトルとした。TBP の P=O 基がドナーとなって錯体が形成するため、錯体の状態を敏感に反映する TBP の P=O 伸縮振動を観測した。

【結果・考察】 図1に空気/水、TBP/水、TBP/硝酸ウラニル水溶液、TBP/硝酸ウラニル+硝酸水溶液の界面の VSFG スペクトルを示す。上3つのTBPを含む試料のスペクトルでは、 1250 cm^{-1} にTBPのP=O伸縮振動が観測され、TBPが界面に存在していることを確認できる。このTBPのP=O伸縮振動のバンドは、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ を加えても、硝酸を加えても、バンドの位置はほとんど変わらない結果となった。この結果は、これら3つ全ての界面に於いて、TBPのP=Oの周りの環境は似ていることを示している。さらに、TBPが $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ と錯形成し、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_2$ を生成した場合、TBPのP=Oのバンドは 1187 cm^{-1} にシフトすることが知られている[2]。従って図1は、TBP/水溶液界面に於いて、TBPはウラニルと錯体を形成していないことを示している。

以上の結果に基づくと TBP によるウランの溶媒抽出の機構を図2のように議論できる。図2は、中性の化学種が有機相に移動することを想定している。図2(a)は、ウラニルと TBP が界面で錯形成して抽出が起こる従来のモデルである。図2(b)は水相で錯形成が起こって抽出が起こるモデルで、図2(c)は有機相へウラニルが移った後に TBP と錯形成が起こるモデルである。今回の、界面で TBP とウラニルは錯体を形成しないという結果から (a)は否定される。さらに水相では TBP とウラニルの錯体が検出されていないことから、(b)ではなく(c)のモデルが最も妥当である。

【参考文献】

- [1] R. Kusaka and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 2809-2813 (2018).
 [2] K. Nukada, K. Naito, and U. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **33**, 894 (1960).

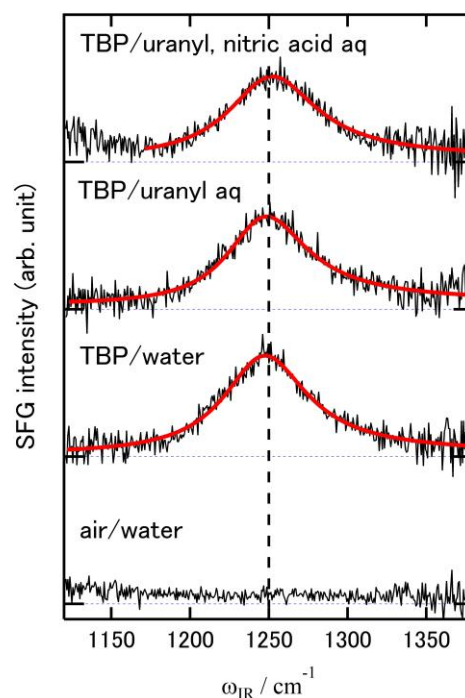


Figure 1. VSFG spectra of the interfaces of air/water, TBP/water, TBP/uranyl aqueous solution, and TBP/uranyl + nitric acid solutions in the P=O stretching region. The concentrations of TBP, uranyl nitrate, and nitric acid in the solutions are 10^{-4} M, 0.1 M and 3 M, respectively.

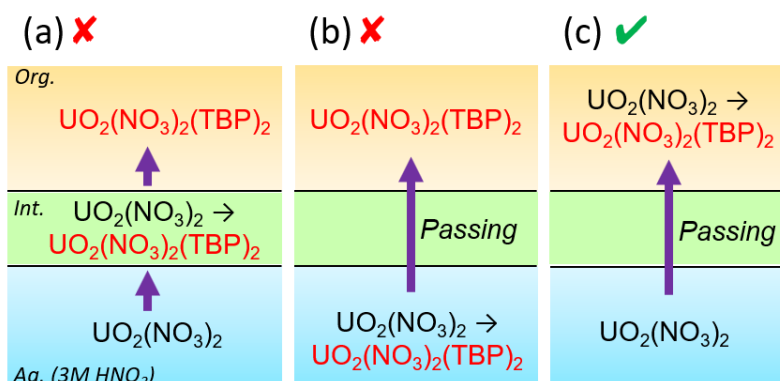


Figure 2. Three models considered for the mechanism of the solvent extraction of uranyl by TBP from a nitric acid aqueous solution to an organic phase.

電解質溶液の表面張力極小の分子理論

¹九大院理, ²Free University of Berlin

○植松祐輝^{1,2}, Douwe Bonthuis², Roland Netz³

Molecular theory of the surface tension minimum of the electrolytes

○Yuki Uematsu^{1,2}, Douwe Bonthuis², Roland Netz²

¹Department of Chemistry, Kyushu University, Japan

²Department of Physics, Free University of Berlin, Germany

【Abstract】 The electrolyte surface tension exhibits a characteristic minimum around a concentration of 1mM for all ion types, known as the Jones-Ray effect. We show that a consistent description of the experimental surface tension of electrolytes is possible by assuming charged impurities in the water with a surface affinity typical for surfactants. Comparison with experimental data yields an impurity concentration in the nano-molar range, well below the typical experimental detection limit. Our modeling reveals salt-screening enhanced impurity adsorption as the mechanism behind the Jones-Ray effect: for very low salt concentration added salt screens the electrostatic repulsion between impurities at the surface, which dramatically increases impurity adsorption and thereby reduces the surface tension.

【序】 電解質溶液の表面張力は濃度に関して増加することが知られている(Fig. 1a)。熱力学関係式であるギブスの等温吸着式によれば、表面張力の増加は溶質分子の表面での枯渇、低下は表面吸着を意味するため、水空気界面において、解離したイオンが枯渇層を形成していることがわかる。例外として塩酸、硝酸などの酸は表面張力が低下する(Fig. 1a)が、これは共通するカチオンであるプロトン、もしくは水溶液中で主要な分子であるヒドロニウムイオン H_3O^+ が表面吸着しているためである。イオンに働く界面との反発力については、オンサーガーが誘電率の不連続性による鏡像力ではじめに説明したが、現在では分子動力学計算などにより求められる平均力ポテンシャルでほぼ定量的に説明できることがわかっている。これによると、各イオンそれぞれの表面親和性は、非常にイオン固有性が強く、基本的には大きいイオンの方が吸着しやすい傾向がある。カチオンとアニオンをそれぞれ、表面張力から導かれる表面親和性の強さによって並べると、タンパク質溶液におけるホフマイスター列のようなものが現れる(Fig. 1b)。一方、低濃度の電解質溶液の表面張力は一度減少してから増大するという異常性があることがわかっており、これはジョーンズ-レイ効果と呼ばれている(Fig. 1c) [4]。この極小はこれまでに、さまざまな説明がされてきたが、決定的なものはまだない。我々はナノモラー程度の表面活性のある電荷を帯びた不純物が水に混入しているとして、表面張力の平均場理論による計算をし、表面張力に現れる極小を定量的に説明できた[5]。

【方法 (実験・理論)】

まず、空気-水界面をポアソン-ボルツマン方程式によってモデル化し、表面近傍に厚さ 0.5nm の井戸型ポテンシャルを考えた。このポテンシャルの深さはイオンの種類によって違い、 Na^+ では $1.2k_B T$ 、 Cl^- では $1.0k_B T$ を分子動力学シミュレーションの平均力ポテンシャルから抽出した。その他のイオン、 H_3O^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- については HCl、

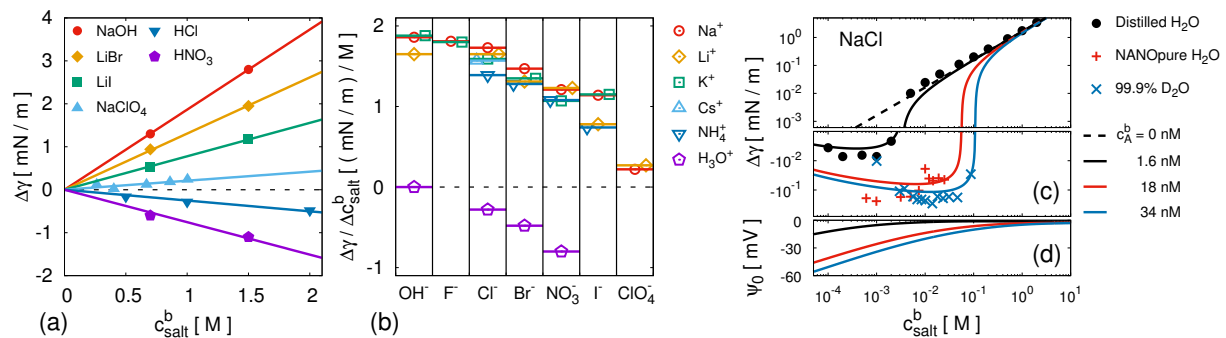


Figure 1. (a) Surface tension of electrolyte solutions. The symbols are experimental data [1,2] and the lines are linear fits. The surface tension is linear with respect to the salt concentrations, and the linear coefficient is strongly ion-specific. (b) Averaged linear coefficients [3] are plotted with respect to the types of cations and anions. The series of surface affinity of ions are distinct, and hydronium is strongly adsorptive to the surface. (c) Surface tension of NaCl solutions showing the Jones-Ray effect. The symbols are experimental data [6,7] whereas the lines are calculated by the mean-field theory of the surface tension. (d) Surface potentials of air-electrolyte interface as a function of the added salt concentration.

NaOH、NaHCO₃の表面張力データと理論計算を比較することで、それぞれ、 $-0.9k_B T$ 、 $1.6k_B T$ 、 $-0.4k_B T$ の値を得た。また、不純物の表面親和性としてアニオン性界面活性剤である SDS の表面張力データより $-15.6k_B T$ の値を用いた。このような、多種のイオンが存在する状況下でポアソン-ボルツマン方程式を NaCl 濃度をパラメータとして解き、ギブスの等温吸着式を積分することで、表面張力の変化を計算した。用いたフィッティングパラメータは不純物の濃度のみである。

【結果・考察】

Fig. 1c に計算した表面張力と実験データとの比較を図示した。フィットの結果、不純物濃度は 1.6nM, 18nM, 34nM と極小の位置が異なる実験データに関して、それぞれ、違うナノモラーの値を得た。水の自己解離イオン濃度が中性溶液のとき 100nM であることを考えると、得られた不純物濃度は、純粋や超純水に含まれていても自然な濃度であり、電気伝導率による検出は難しいと考えられる。Fig. 1d には不純物の吸着によって生じた表面電位を NaCl 濃度の関数として図示した。塩濃度が希薄な時には表面電位が数十ミリボルトにも及ぶことがわかった。この理論自体は不純物の電荷符号には依存しないが、気泡のゼータ電位測定[8,9]、ガラス基板上の水の濡れ膜の反発的な分離圧の存在[10]などを考慮すると、不純物は負に帯電していることが示唆される。

【参考文献】

- [1] E. W. Washburn, ed., International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, electronic 1st ed., Vol. IV (Knovel, Norwich, NY, 1930) pp. 463–466.
- [2] P. K. Weissenborn and R. J. Pugh, J. Colloid Int. Sci. 184, 550–563 (1996).
- [3] L. M. Pegram and M. T. Record, J. Phys. Chem. B 111, 5411–5417 (2007).
- [4] G. Jones and W. A. Ray, J. Am. Chem. Soc. 59, 187–198 (1937).
- [5] Y. Uematsu, D. J. Bonthuis, and R. R. Netz, J. Phys. Chem. Lett. 9, 189–193 (2018).
- [6] G. Jones and W. A. Ray, J. Am. Chem. Soc. 63, 3262–3263 (1941).
- [7] Yixing Chen, et. al, Sci. Adv. 2, e1501891 (2016).
- [8] A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, J. Lachaise, and R. S. Schechter, J. Colloid Int. Sci. 172, 131–136 (1995).
- [9] Ralf Zimmermann, Stanislav Dukhin, and Carsten Werner, J. Phys. Chem. B 105, 8544–8549 (2001).
- [10] N. Schelero and R. von Klitzing, Soft Matter 7, 2936 (2011).

Au(111)面におけるペリレンの臭素化およびカップリング反応

¹東京農工大, ²ICU, ³千葉大工, ⁴KEK-PF

○遠藤理¹, 田旺帝², 中村将志³, 雨宮健太⁴, 尾崎弘行¹

Bromination and coupling reaction of perylene molecules on a Au(111) surface

○Osamu Endo¹, Wang-Jae Chun², Masashi Nakamura³, Kenta Amemiya⁴, Hiroyuki Ozaki¹

¹Department of Organic and Polymer Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

²International Christian University, 3-10-2 Osawa, Mitaka Tokyo 181-8585, Japan

³Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba, Japan

⁴Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK-PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS), Japan

【Abstract】 Interactions of bromine with perylene molecules in a monolayer on a Au(111) surface have been studied by the polarization dependent X-ray absorption spectroscopy near the carbon K-edge (C K-NEXAFS). The perylene molecules are laid flat on the Au(111) surface in the monolayer and change the orientation upon bromine dosage. The characteristic $1s \rightarrow$ singly unoccupied molecular orbital (SUMO) transition is observed as a result of the sufficient amount of bromine dosage, which indicates the charge transfer or hole injection. After heating at 600 K, the low-energy shift of the absorption edge and the decrease of the first absorption peak are observed, which reflect the coupling reaction of the perylene molecules.

【序】 炭素の単原子シートであるグラフェンは特異なバンド構造に基づく高移動度を示すことや柔軟性を持った材料であることなどから次世代のデバイス材料として盛んに研究されている。グラフェンを 1 次元的に切り出したグラフェンナノリボン (GNR) はエッジの構造とリボン幅によってバンドギャップが制御できるため配線や素子の候補として有望と考えられている。近年固体表面における多環芳香族炭化水素 (PAH) からの合成反応 (on-surface synthesis) によって幅 1 nm 程度の GNR が得られることが報告されている[1]。多くの on-surface synthesis では臭素が第一段階のカップリング反応の起点となるが、反応後臭素は失われる。表面上で臭素化が行えれば新たな起点を作成することができる。また臭素は PAH の π 共役系に対するホールのドーパントとしても有用であることから PAH と臭素との相互作用は興味深い。そこで本研究では金(111)面に p 型有機半導体として知られるペリレンの単分子層を形成し、臭素を導入することによって生じる変化を、炭素 K 吸収端近傍 X 線吸収微細構造分光法 (C K-NEXAFS 法) で明らかとすることを目的として実験を行った。

【実験】 実験は KEK-PF の軟 X 線分光ステーション BL-7A で行った。超高真空中で Ar⁺スパッタ (1.5 keV) およびアニール (ca. 800 K) によって清浄化した金(111)面に室温でペリレンを蒸着した。蒸着量は水晶振動子膜厚計によってモニターした。臭素は AgBr を電解することによって発生させた。ドーズ量として電気量 $10 \mu\text{A} \times 300 \text{ s} = 3 \text{ mC}$ を 1 単位とした。この電気量に対応する Br₂ 分子の発生量はおよそ 1×10^{16} ヶであり金(111)面における臭素の飽和吸着量 (ca. $0.49 \text{ ML} = 6.8 \times 10^{14} \text{ atom/cm}^2$ [2]) の約 15 倍に

相当する。臭素ドース後 350–600 K に加熱した。C K-NEXAFS 測定は MCP によって部分電子収量法で行った。直線偏光した入射光を入射角 90°(直入射、NI)、55°(魔法角入射、MI)、15°(斜入射、GI)で入射した。入射光強度 I_0 は上流の金メッシュの光電流で測定した。入射光エネルギーはグラファイトの $1s \rightarrow \pi^*_{cc}$ 遷移(π^*_{cc} 遷移)のピーク位置(285.5 eV)で校正した。測定は全て室温で行った。

【結果・考察】図 1 に金(111)面上におけるペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトルを示す。285 eV 付近のバンドは π^*_{cc} 遷移(LUMO および LUMO+1 への遷移)に帰属され[3]、GI で強調されていることから分子面が基板表面に平行な分子配向であることを示している。288 eV 付近の構造は $\sigma^*_{CH/R}$ 遷移(R は Rydberg 状態)および π^*_{cc} 遷移に帰属され、292 eV 付近の小さなこぶ状の吸収および 310 eV 付近までのブロードな吸収バンドは σ^*_{cc} 遷移に帰属される。 σ^*_{cc} 遷移は NI で強調されており、分子面が基板に平行なことと対応している。図 2 は臭素を 5 単位ドースした後の C K-NEXAFS スペクトルである。285 eV 付近の π^*_{cc} 遷移が NI でも観測されており、分子面が傾いた配向に変化したことが示唆される。また 283 eV に新たに吸収が観測されている。この吸収はペリレンの HOMO から電子が臭素に移動した結果生じた半非占有軌道(singly unoccupied molecular orbital, SUMO)への遷移に帰属される。実際アントラセンのラジカルカチオンに対するスペクトルの *ab-initio* 計算の結果では同様の位置に吸収が現れることが示されている[4]。図 3 に臭素ドース後 450 K と 600 K に加熱後の GI スペクトルの吸収端 $\sim \pi^*_{cc}$ 遷移領域の変化を示す。加熱後には SUMO への遷移は消失していることに加え LUMO への遷移の立ち上がり位置が低エネルギーシフトし、LUMO+1 への遷移との強度比が変化している。これは加熱によって臭素が脱離すると同時にペリレンがカップリング反応を起こし、共役系が拡張したことにより LUMO のエネルギーレベルが低下したことに対応すると考えられる。

【参考文献】

- [1] A. Kimoucheet et al., Nature Comm.6(2015)10177.
- [2] O. M. Magnussen et al., J. Phys. Chem. 100(1996)5500.
- [3] H. Oji et al., J. Chem. Phys., 109(1998)10409.
- [4] J. Wenzel et al., J. Chem. Theory Comput. 10(2014)4583.

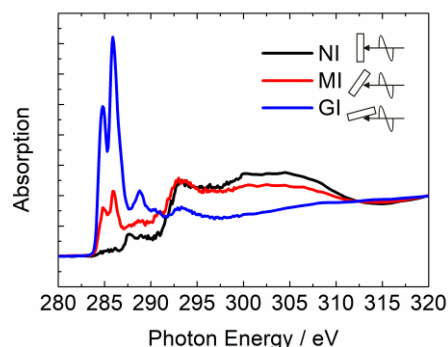


図 1. 金(111)面上のペリレン単分子層の C K-NEXAFS スペクトル。

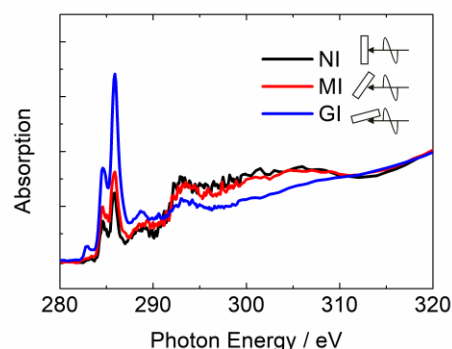


図 2. 金(111)面上のペリレン単分子層臭素ドース後の C K-NEXAFS スペクトル

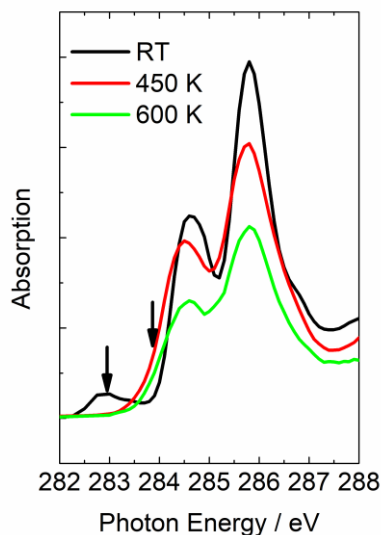


図 3. 臭素ドース後 450 K と 600 K に加熱後の GI スペクトルの吸収端 $\sim \pi^*_{cc}$ 遷移領域。

グラフェン／金属電極における分子修飾による触媒特性の発現

¹北大院理, ²北大理

○福島知宏¹, 長谷部秀堯², 村越 敬¹

Molecular modification of graphene on metal surface for catalytic activity control

○Tomohiro Fukushima, Hidetaka Hasebe, Kei Murakoshi
Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan

【Abstract】 Here, we show that graphene metal interaction can be modulated by the molecular modification at surface. Graphene on gold surface was synthesized by chemical vapor deposition. Crystallinity of graphene was characterized by Raman spectroscopy. Molecular modification of graphene/gold was accomplished by the electrochemical oxidation phenylhydrazine under electrochemical potential control. Successive introduction of defective sites were confirmed from Raman spectroscopy and Cu under potential deposition. It was found that gold surface was not exposed even after electrochemical modification, suggesting the formation of sp^3 defect site. These defects can introduce the strain of graphene at metal surface and modulating the interaction between graphene/metal interface. Importantly, we found that molecular modification at graphene/metal surface resulted in the control of electrocatalytic activity. Rate-limiting step for electrocatalytic hydrogen evolution reaction can be modulated after the molecular modification confirmed from steady-state Tafel plots. These results showed that importance of the electronic interaction of graphene/metal and catalytic activity, which can be controlled by molecular modification.

【序】 グラフェンはディラック点に代表される特異な電子物性や、機械的特性などから、近年大いに注目を浴びている。グラフェンは原子層であるため、金属表面のバンドから電子的に摂動を受けることで、電子特性が変調されることが知られている[1]。一方でグラフェンは元素ドーピング、あるいはナノ粒子化などにより触媒活性が付与されることも知られている[2]。これらの知見から、金属表面と相互作用しているグラフェンの分子レベルでの構造を精密に制御することができれば、電子特性の制御のみならず、触媒特性の発現も期待することが可能である。本発表ではグラフェン/金属電極において、その構造を分子修飾により制御することによって、電子的、立体的に構造を制御することを可能とし、電極触媒特性に関して検討を行ったので報告する。

【方法】 化学気相蒸着法により Au ワイヤ(0.3 mm ϕ)上で、メタンの熱分解を行うことにより、グラフェン/Au 電極を合成した[3]。顕微ラマン散乱分光測定(Nanofinder, 514 nm レーザー, 0.3 mW, 120 sec)により、Au 電極上のグラフェンの同定を行った。グラフェン/Au 電極を作用極として、Ag/AgCl (sat. KCl_{aq}) 参照極、Pt 対極を用い、0.1 M KH₂PO₄, 2 mM フェニルヒドラジン水溶液を電解質として、Ar 雰囲気下での電気化学測定を行った。クロノアンペロメトリーはそれぞれの電位で 20 sec 測定し、定常触媒電流を Tafel plot に示した。

【結果・考察】 顕微ラマン散乱分光から、グラフェンに特徴的な G バンド(1560 cm^{-1})、2D バンド (2700 cm^{-1})が観測された一方で、D バンド(1350 cm^{-1})はほとんど観測され

ず(Figure 1)、また G バンドと D バンドの強度の比率は理想的なグラフェンに相当する 2 倍程度であった。金属上においてもグラフェンの高い結晶性が明らかとなった[3]。グラフェン/Au 電極において、フェニルヒドラジン存在下 0.1 M KH_2PO_4 水溶液中電気化学酸化を行ったところ、G バンドの強度の減少と、D バンドが電気化学電位に依存して観測された。一方化学修飾を行った電極に対して、Au 表面の露出を確認するために、Cu アンダーポテンシャル電析(UPD)を行ったところ、化学修飾後に置いても、UPD 電流は観測されなかった。以上の結果は、化学修飾の前後にてグラフェンは Au 表面を十分に被覆しており、欠陥は sp^3 に由来し、銅イオンの透過を許容しない構造変化だと考えられる。

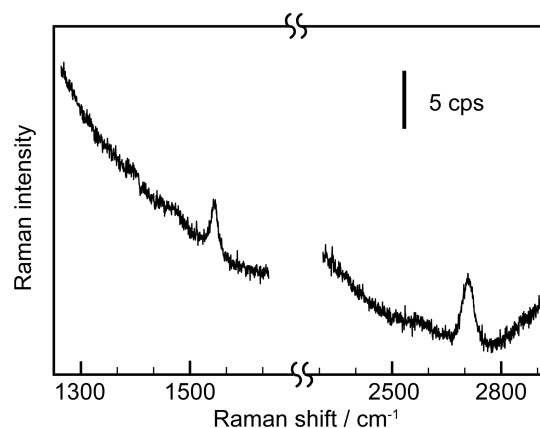


Figure 1. Raman spectra for graphene on gold wire. The spectra was recorded with 514 nm laser, 0.3 mW, 120 sec.

Figure 2 にグラフェン/Au 電極の水素発生反応における Tafel plot を示す。グラフェン/金電極は低過電圧領域において、60 mV/decade 程度の Tafel slope を示した。一方で、100 mV の電位にて 10 秒間陽極酸化を行い (電荷量 = 0.4 mC/cm^2)、グラフェン/Au 電極へとフェニル基の導入を行った。フェニル基の導入を行った後のグラフェン/Au 電極の Tafel plot を示す。興味深いことに、120 mV/decade へと Tafel slope の傾きが変化していた。一方で拡散電流は、1/2 程度に減少していた。200 mV で 10 秒間定電位電解を行い (電荷量 = 0.5 mC/cm^2)、さらにフェニル基の導入を行った電極の Tafel plot を示す。低過電圧領域において、Tafel slope は 120 mV/decade と、ほぼ同一の値を示したものの、拡散領域においては電流が 1/2 程度に更に減少していた。以上の結果から、グラフェン/Au 電極において、低過電圧領域における反応機構は分子修飾により変化することが明らかとなり、さらに析出量に従って、水素発生における拡散電流に変化が与えることが見出された。

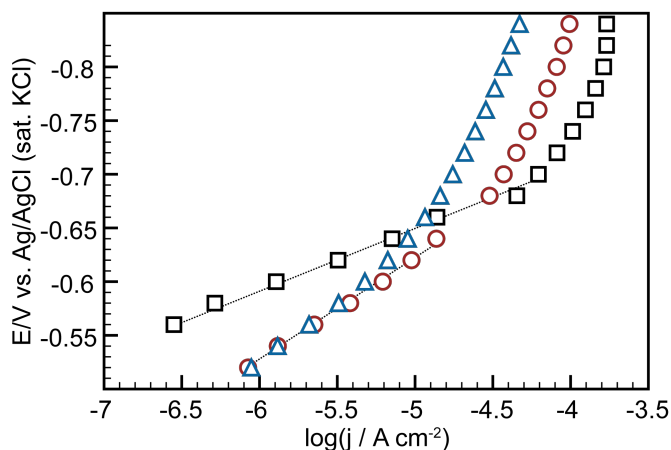


Figure 2. Tafel plots of graphene/Au (black square), $0.4 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ -deposited Ph-graphene/Au (red circle), and $0.9 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ -deposited Ph-graphene/Au (blue triangle).

すなわち、フェニルヒドラジンによるグラフェンの化学修飾により、グラフェンと金属の間の相互作用の変調に成功し、低過電圧領域でのグラフェン/Au 電極における水素発生触媒特性を発現させることに成功した。

【参考文献】

- [1] S. Das *et al.* *Chem. Soc. Rev.* **47**, 3037 (2018).
 [2] (a) T. Fukushima *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10926 (2015). (b) T. Fukushima *et al.* *Chem. Mater.* **29**, 495 (2017). (c) C.-L. Chen, Q.-W. Chen *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 2841 (2014).
 [3] S. Yasuda, K. Murakoshi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 22092 (2015).

金属酸化物表面でのメタンのC-H結合活性化に関する理論的研究

¹九大先導研

○辻雄太¹, 吉澤一成¹

Theoretical Study on C-H Bond Activation of Methane on Metal Oxide Surface

○Yuta Tsuji¹, Kazunari Yoshizawa¹

¹ Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, Japan

【Abstract】

Methane strongly adsorbs on the (110) surface of IrO₂, a rutile-type metal dioxide. Its C-H bond is facily dissociated even below room temperature, as predicted in a few theoretical works and actually observed in a recent experimental study. Thence, three questions will be posed and answered in this talk: First, why does methane adsorb on the IrO₂ surface so strongly? Second, why is the surface so active for the C-H bond breaking reaction? Third, is there any other rutile-type metal dioxide that is more active than IrO₂? One will see that a second-order perturbation theoretic approach of molecular orbitals is successfully applied to the analysis of the electronic structure of methane, which is found to be significantly distorted on the surface.

【序】

メタンは天然ガスの主成分であるが、強固な C-H 結合のため、直接的にメタンを有用な基礎化学品や化成品に変換することは非常に困難である。メタンを反応基質として、高付加価値化成品への直接合成反応を実現するための高活性・高選択性反応触媒の開発が望まれている。メタン変換において、最も重要なプロセスは C-H 結合の解離反応である。工業的には水蒸気改質反応が実用化されているが、C-H 結合開裂のためには 700 度以上の高温が必要である。このような高温での反応ではエネルギーを大量に消費するだけでなく、副反応などの制御も難しく、選択性の観点からも好ましくない。

最近、Weaver らはメタンが IrO₂ の(110)面に非常に強く吸着し、さらにその C-H 結合は表面上で室温以下という低温でも容易に開裂するという見出し、低温での高選択的なメタンの高付加価値化学製品への転換の端緒を開いた[1]。IrO₂ の結晶構造はルチル型であり、TiO₂をはじめとして様々な金属酸化物がこのような結晶構造をとっているにも関わらず、IrO₂ 以外でこのような高触媒活性を示すものは知られていない。そこで、本研究では量子化学計算に基づき、メタンと IrO₂ の(110)面との相互作用を明らかにし、メタン活性化触媒の設計指針を得ることを目的とした。

【方法】

表面の計算にはスラブモデルを用い、周期境界条件のもとで密度汎関数法(DFT)の計算を行える VASP を使用し、計算を行った。汎関数としては GGA(PBE)を使用し、k 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法により 4 × 6 × 1 とした。エネルギーカットオフは 450 eV に設定した。

【結果・考察】

Fig. 1 には VASP を用いて、構造最適化された CH_4 の IrO_2 表面上での吸着構造を示す。C-H1 結合が 1.15 \AA と伸びており、結合が活性化されていることが示唆されている。さらに、H1-C-H2 の角度は 122.6° となっておりメタンが表面上で大きく歪んでいることがよく分かる。

Fig. 2 にはメタンの HOMO と IrO_2 表面における Ir の d_{z^2} 軌道との反結合的な相互作用に相当する波動関数の二乗（電荷密度）を示している。これらの軌道に対する二次の摂動論に基づいた分子軌

道の詳細な解析により、メタンの歪みはメタンの HOMO ($\sigma_{\text{C-H}}$) のエネルギー準位を上昇させるだけでなく、C-H1 結合における波動関数の振幅を増幅させるという効果があることが明らかとなった。このような軌道の準位や分布の変化の結果、表面における空軌道である Ir の d_{z^2} 軌道とメタンの $\sigma_{\text{C-H}}$ 軌道がエネルギー的に接近し、さらにこれらの軌道間の重なりも大きくなるため、非常に強い軌道相互作用が発現する。この軌道相互作用は $\sigma_{\text{C-H}}$ 結合から Ir の d_{z^2} 軌道への電荷移動相互作用に相当し、メタンと Ir との間の結合を強めると同時に、C-H 結合を弱める働きがある。従って、メタンは IrO_2 の(110)面に構造を歪ませることで、強く吸着されるとともに、その C-H 結合は強く活性化されるということが電子構造の観点からも明らかとなった。

表面の相互作用解析によって得られた知見に基づけば、金属酸化物表面の空の d_{z^2} 軌道とメタンの HOMO の準位をいかに近づけるかが触媒設計の鍵であることが分かる。このような指導原理の下、我々は Ir よりも低い d 軌道の準位を有する Pt に着目し、歪んだルチル構造をとる $\beta\text{-PtO}_2$ の(110)面でのメタンの C-H 結合切断の理論計算も行ったところ、この表面は IrO_2 のよりも C-H 結合切断に対する活性化エネルギーが低く、触媒活性がより強いということが明らかとなった[2]。

【参考文献】

- [1] Z. Liang, T. Li, M. Kim, A. Asthagiri, and J. F. Weaver, *Science* **356**, 299 (2017).
- [2] Y. Tsuji and K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **122**, 15359 (2018).

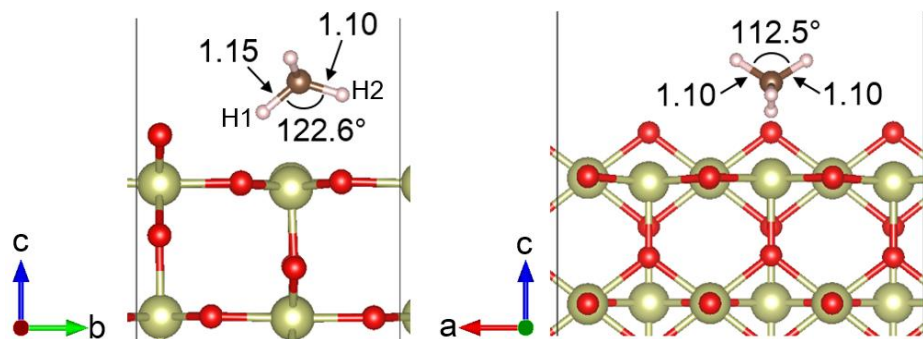


Figure 1. Optimized adsorption structure of methane on the stoichiometric $\text{IrO}_2(110)$ surface.

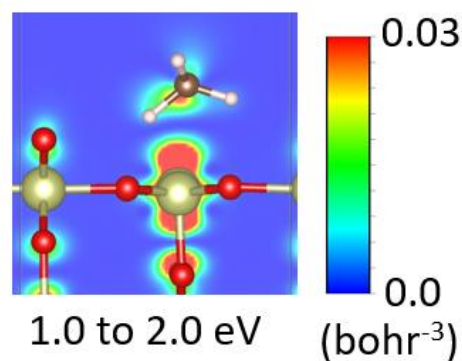


Figure 2. The partial charge density maps calculated using the energy range of $1.0 \text{ eV} \leq E \leq 2.0 \text{ eV}$, where the origin of energy is set to the Fermi level of the IrO_2 surface.

液体インジウムによるメタンの脱水素多量化反応に関する理論的研究

¹北大触媒研, ²東工大物質理工, ³埼玉大院工
大塚勇起¹, 中山哲¹, 西川祐太², 荻原仁志³, 山中一郎², ○長谷川淳也¹

Theoretical study on dehydrogenative conversion of methane to higher hydrocarbons by liquid indium

Yuki Ohtsuka¹, Akira Nakayama¹, Yuta Nishikawa², Hitoshi Ogihara³,
Ichiro Yamanaka², ○Jun-ya Hasegawa¹

¹ Institute for Catalysis, Hokkaido University, Japan

² Department of Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute for Technology, Japan

³ Department of Chemistry, Kobe University, Japan

【Abstract】 Conversion of methane to valuable hydrocarbons is one of the designable alternative to petrochemical production of higher hydrocarbons. Recently, Yamanaka et al. reported direct dehydrogenative conversion of methane to higher hydrocarbons by liquid metal indium [1]. They examined various transition metals and post-transition metals as the catalyst and found that indium gives the best yields. Indium has the low melting point (430 K) among the metals and is in liquid state at the experimental temperature (1173 K). In this study, the mechanism of the reaction was investigated with density functional theory (DFT) calculation and DFT molecular dynamics calculation (MD). The result of MD calculation at 1173 K shows that the gas / liquid interface is rather disrupted, and low-coordinated indium appeared at the interface. DFT with cluster model calculations were performed for the methane C-H dissociation process and found that the reactions with In₂ and In₃ cluster are exothermic and slightly endothermic, respectively. The reason of the smallness was interpreted by the orbital interaction. Blue-moon ensemble calculations were performed for activation free energy of the later steps. The result shows that ethane formation with Langmuir-Hinshelwood type mechanism would be most favorable.

【序】 東工大・山中研究室によって、金属インジウム液体触媒によるメタンの脱水素多量化反応が報告された[1]。我々は、DFT 計算と第一原理 MD 計算を用いて、同反応のメカニズムの解明を試みてきた。メタンの脱水素多量化反応の第一段階である C-H 活性化は、清浄なインジウム表面ではなく、熱により表面で形成される低配位インジウム種によって起こりうることを提案する。特に、インジウム二量体では、C-H 開裂の活性化エネルギーが小さいため、活性が高いと考えられる。また、第一原理 MD 計算より、中間体である CH₃In 種はインジウム表面上に存在し、他の CH₃In 種との間でエタンを生成するのがエネルギー的に有利であるという結果を得た。

【方法 (計算)】 クラスタモデルによる計算は Gaussian09 を使用し、密度汎関数として ωB97XD, In の内殻ポテンシャルと基底関数として SDD と C, H の基底関数として 6-31G*を用いた。周期境界条件を用いた計算にはスラブモデルを用い、第一原理 MD 計算には CP2K を、汎関数は PBE, 基底関数は In には SZV-MOLOPT-SR-GTH を C, H には DZVP-MOLOPT-SR-GTH を用いた。

【結果・考察】 図 1 に 1200 K における MD 計算から得られたインジウムの気液界面

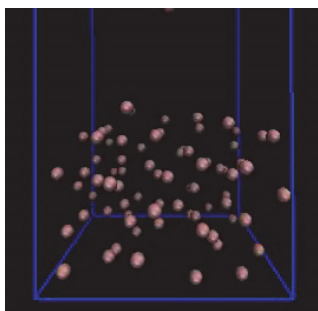


Fig. 1. Snapshot of ab initio MD calculation for gas / liquid interface at 1200 K.

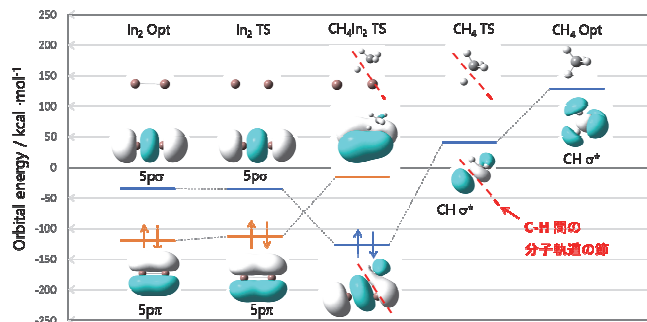


Fig. 2. Orbital correlation diagram of $\text{In}_2 - \text{CH}_4$ interactions at transition state structure.

のスナップショットを示す。界面には低配位のインジウム原子が現れており、これらが活性種である可能性が示唆された。

次に、低配位インジウムのモデルとして In , In_2 , In_3 などのクラスターについて DFT 計算を行い活性化エネルギーと反応熱を計算した。その結果、 In_2 は活性化障壁が約 33 kcal/mol, 反応熱は 7 kcal/mol であり、発熱的に反応が進むクラスターであることが分かった。他のクラスターは全て吸熱的であった。クラスターの小ささが反応性において重要になる原因を理解するために軌道相互作用を解析した。C-H 解離過程の TS 構造における In_2 とメタンの軌道相関図を図 2 に示す。TS では $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道と In_2 の $5p\sigma$ 軌道の相互作用によって安定化した軌道が占有された結果、C-H 結合が弱まり、C-H 結合が活性化される理解できる。 In_3 , In_4 , In_{14} においても同様に、 $5p\sigma(\text{In})$ と $\sigma^*(\text{C-H})$ の結合性軌道が見られるが、インジウムの個数が増えていくと、 $5p\sigma(\text{In})$ 軌道のエネルギーが低下し、 $\sigma^*(\text{C-H})$ 軌道とのエネルギー差が増大し、相互作用が弱くなる傾向があることが分かった。

実際に実験が行われる 1200 K での活性化自由エネルギーを計算するために Blue-moon アンサンブル法[2]を用いた。メタンの C-H 結合の解離に必要な活性化自由エネルギーは 53 kcal/mol と算出された。C-H 結合の解離エネルギーは 109 kcal/mol であることから、インジウムの気液界面によって大きく活性化障壁が低下していることが分かる。この素過程が律速段階と考えられており、実験結果では約 40 kcal/mol[1]であることから、計算結果は 10 kcal/mol 程度過大評価している。この原因として、サンプリングに用いるトラジェクトリ中に、活性化自由エネルギーが大きい気相過程が混入していることが挙げられる。

C-H 結合解離後についての MD 計算の結果、 $\text{CH}_3\text{-In}$ 種は気液界面に滞留していた。この分子種を起点とするエタン生成について、図 3 のような過程について活性化自由エネルギーを求めた。界面上で Langmuir-Hinshelwood 機構に従ってエタンを生成する過程の活性化自由エネルギーが圧倒的に低いことが示された。

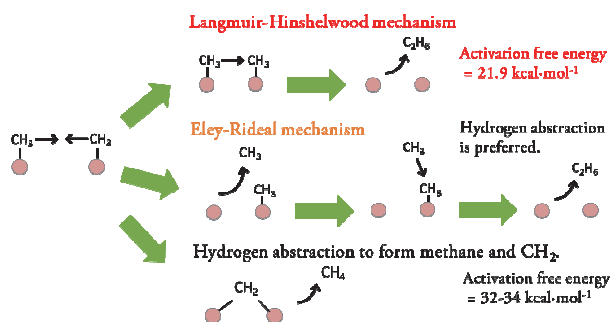


Fig. 3. Several ethane formation processes after $\text{CH}_3\text{-In}$ species are formed.

【参考文献】

[1] Y. Nishikawa, H. Ogihara, I. Yamanaka, *Chemistry Select*, **2**, 4572 (2017).

[2] E.A. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, R. Kapral, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 472 (1989).

光触媒粒子における電子のトラップ過程と蓄積過程

¹豊田工大院工

○山方 啓¹, Junie Jhon M. Vequizo¹, 岡村 翔¹, 白木 恭平¹

Trapping and Accumulating Processes of Photogenerated Electrons in Powder Photocatalysts

○Akira Yamakata¹, Junie Jhon M. Vequizo¹, Shou Okamura², Kyohei Shiraki²

¹Graduate School of Engineering, Toyota Institute of Technology, Japan

【Abstract】

The behavior of photogenerated charge carriers on anatase and rutile TiO₂ powders were investigated by time-resolved absorption spectroscopy. In the case of anatase TiO₂ powders, free electrons survive longer than ms, and cw-light irradiation causes accumulation of free electrons in a few seconds. However, in the case of rutile TiO₂, most of the electrons are deeply trapped at the mid-gap states within a few ps. Cw-light irradiation rapidly increases the deeply trapped electrons but it takes hundreds of seconds for the accumulation of free electrons in rutile TiO₂ powders. The difference of accumulation processes of free electrons are caused by the difference in the depth of the mid-gap states between anatase and rutile.

【序】

TiO₂は光触媒として最も良く用いられている材料である。TiO₂にはアナターゼとルチルがあり、一般にアナターゼは高い還元活性を有するが、ルチルは逆に高い酸化活性を示すことが知られている。我々は、これまでにフェムト秒からミリ秒領域で電子の減衰過程を調べたところ、バンドギャップを励起して伝導帯に励起した自由電子は、アナターゼの場合ミリ秒以上の長い寿命を有しているが、ルチルの場合、数 ps で深くトラップされることを見いだした[1]。自由電子はトラップ電子より高い反応活性を示すため、アナターゼは高い還元活性をしめすが、電子が深くトラップされると再結合速度が低下し、正孔の寿命が長くなるのでルチルは高い酸化活性を示すことを明らかにした[2]。つまり、ルチルとアナターゼとでは、電子トラップ準位が異なるので光触媒活性が異なることを明らかにした。しかし、露光時間が非常に短いレーザーパルス照射して生成した光励起キャリアの挙動と、連続光照射して定常的に励起される光励起キャリアの挙動は必ずしも同じではない。欠陥準位には電子が蓄積していくことが予想される。そこで今回は、可視域から中赤外域まで測定が可能な FT-IR を用いて、定常光照射しながら電子や正孔の減衰過程と蓄積過程を観察した。

【実験方法】

実験には、触媒学会から提供されたアナターゼ型 TiO₂ 粉末 (TIO1, TIO10) とルチル型 TiO₂ 粉末 (TIO3, TIO6) を用いた。これらの粉末を CaF₂ 基板に固定し、分光セルに設置して時間分解分光測定を行った。フェムト秒からナノ秒領域の分光測定にはチタンサファイヤ再生増幅器 (Spectra Physics Solstice & TOPAS-Prime) をベースに用いたシステムを使い、マイクロ秒からミリ秒領域の測定にはナノ秒レーザー (Continuum, Surelite-II) をベースに用いたシステムを利用した。さらに、秒から時間領域の分光測定には FT-IR (Bruker, Vertex80) を用いた。いずれの装置も可視から中

赤外の時間分解分光測定を行うことができる。

【結果・考察】

アナターゼ型とルチル型 TiO_2 粉末に紫外光レーザーパルス (355 nm, 6 ns) を照射しマイクロ秒領域で測定した時間分解吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。アナターゼの場合、 3000 cm^{-1} 以下に伝導帯に励起された自由電子のバンド内遷移に帰属される強い吸収が観察される[1]。しかし、ルチルの場合、 3000 cm^{-1} 以下の吸収は非常に弱く、代わりにトラップ電子による吸収とトラップ正孔に帰属される強い吸収がそれぞれ $15000\sim 6000\text{ cm}^{-1}$ と 15000 cm^{-1} 以下に観察されている。この結果は、ルチルの場合、光励起電子の大部分は深いトラップ準位に束縛されることを示している[1,2]。

次に TiO_2 粉末に LED ランプ (340 nm) からの定常光を照射しながら FT-IR スペクトルを測定した。アナターゼ型の場合、トラップ電子が吸収を与える 15000 cm^{-1} の強度と自由電子が吸収を与える 1000 cm^{-1} の強度は共に光照射後約 100 秒以内に急激に増加する。この結果は、アナターゼの場合欠陥準位に電子が貯まると同時に伝導帯にもすぐに電子が蓄積されることを意味している。一方、ルチル型の場合、 15000 cm^{-1} に吸収を与える深いトラップ電子の吸収強度は約 10 秒以内に最大になる。しかし、 1000 cm^{-1} に吸収を与える自由電子の場合、400 秒以上かけてゆっくりと増加することが分かった。この結果は、ルチルの場合、最初に励起された電子はまず欠陥準位にトラップされるが、その後も連続的に励起されると、欠陥準位から伝導帯まで電子が徐々に蓄積されることを意味している。

【結論】

本研究では、アナターゼとルチル型 TiO_2 粉末に定常光を照射して電子が蓄積されるプロセスを明らかにした。光を照射すると、まず深くトラップ準位から電子が蓄積され、その後ゆっくりと自由電子の数が増加することが分かった。特に深い電子トラップ準位を有するルチル TiO_2 粉末では、自由電子の蓄積には数百秒という長い時間がかかることがわかった。

【参考文献】

- [1] A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and H. Matsunaga, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 24538.
 [2] J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Kamimura, T. Ohno, A. Yamakata, *ACS Catal.*, 7 (2017) 2644.

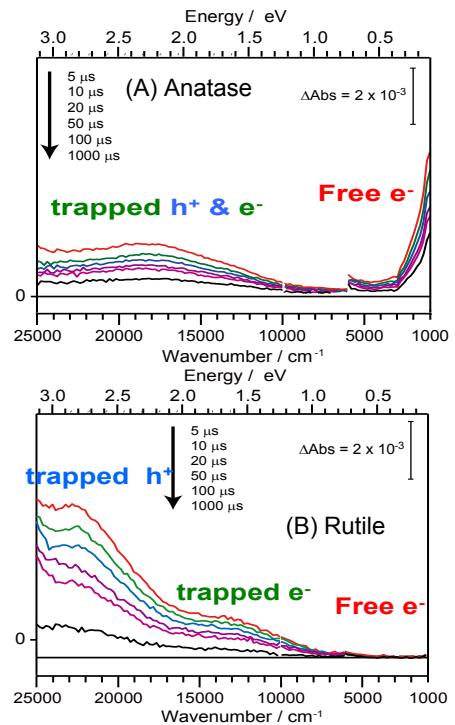


Fig. 1 Transient absorption spectra of anatase (A) and rutile (B) TiO_2 powders photocatalysts excited by 355 nm (6 ns) laser pulses.

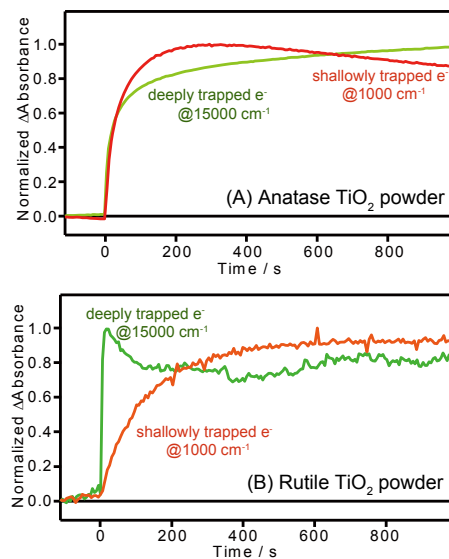


Fig. 2 Decay curves of transient absorption at 15000 and 1000 cm^{-1} of anatase (A) and rutile (B) TiO_2 powders irradiated by 340 nm cw-LED light.