

κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Iの圧力下電気抵抗

愛大院理・理工

○嵐 育未, 山本 貴, 内藤俊雄, 小西健介

Electrical resistivity of κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]I under hydrostatic pressure○Ikumi Arashi, Takashi Yamamoto, Toshio Naito, Kensuke Konishi
Department of Chemistry, Ehime University, Japan

【Abstract】 Hidden ordered state due to electron-phonon and inter-site Coulomb interaction has been attracted attention in the field of High- T_c and molecule-based superconductors. One of the standard methodologies studying a hidden ordered state is to observe pressure dependences of transport, optical and magnetic properties in the insulator phase in the vicinity of the superconducting phase by using a liquid pressure-medium. Nevertheless, there is no report on hidden ordered state of κ -ET salt by using of standard methodology above mentioned. Our experimental study on κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]I reveals that the insulator phase in the vicinity of the superconducting phase survives at 2 kbar, which is significantly larger than that of κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]Cl (300 bar). This result indicates that κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]I is advantageous to studying a hidden ordered state of κ -ET salt.

【序】 超伝導体には単体金属・銅酸化物・分子結晶などが存在する。単体金属や金属間化合物は格子揺らぎによる BCS 機構が広く受け入れられている。一方、銅酸化物の温度-キャリア密度相図では、超伝導相と反強磁性相が隣接するので、磁気ゆらぎ機構が検討されてきた。一部の分子結晶でも、超伝導相と反強磁性相が温度-圧力相図上で隣接するので、磁気ゆらぎ機構が検討されてきた(例： κ -ET 塩・ β' -Pd(dmit)₂ 塩)。ところが β'' -ET 塩では、電荷整列と電子-格子相互作用が両立した絶縁体相が超伝導体相に隣接する^[1]。同様の絶縁体相を示唆する実験結果は、最近の銅酸化物超伝導体の実験でも報告されている^[2]。そこで、 κ -ET 塩および β' -Pd(dmit)₂ 塩でも、超伝導に隣接する絶縁体相における電荷整列と電子-格子相互作用を探索する必要性が出てきた。 β' -Pd(dmit)₂ 塩では既に報告済みなので^[3]、 κ -ET 塩の探索に着手した。

【手法】 κ -ET 塩は、Fig.1 で示すように二次元系分子性導体に属し、対アニオンの異なる幾つかの物質が存在する。 κ -(ET)₂Cu(NCS)₂・ κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]Br は常圧で金属-超伝導転移を示すので^[4]、絶縁体相の探索ができない。 κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]Cl は反強磁性絶縁体-超伝導転移を示すが、非常に狭い圧力領域(1 bar < P < 300 bar)^[4]での探索を強いられる。ところで、

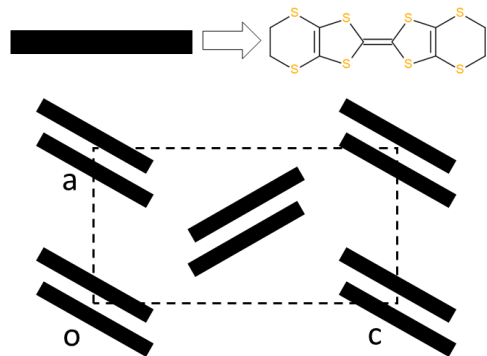


Fig. 1. Schematic views of two dimensional conducting layer

過去の文献^[5]と異なる方法で作製した κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]I 単結晶では、超伝導の領域と半導体の領域が同一結晶内に混在し、各領域の割合が結晶毎に異なることを以前報告した^[6]。そこで、我々は κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]I の圧力に対する応答が、 κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]Cl に比べて鈍いと期待し、半導体相から超伝導相に移行する境界領域の研究に最適であると考えた。

そこで、静水圧や一軸圧を印加して物性測定を行う計画を立てた。まずは静水圧実験を行い、過去の報告では検討されていない半導体-超伝導転移の圧力依存性の検討に着手した。

過去の報告と同じ仕込みで得た単結晶を用いた^[6]。端子付けした結晶をテフロンセルに入れた後、圧力媒体である Daphne7373 で封入し、Cu-Be 製の圧力セルに装着した。圧力値は室温でのプレス機の値を利用した。低温磁場中の電気抵抗測定にはカンタムデザイン社製の PPMS を使い、冷却速度は 300-18 K では 1 K/min、18-2 K では 0.5 K/min である。磁場は 18-2 K の間で印加した。

【結果・考察】 Fig.2 は静水圧下での電気抵抗の温度依存性である。3 kbar では金属-超伝導転移を示し、その挙動は κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]Br および加圧下での κ -(ET)₂[CuN(CN)₂]Cl と似ている。しかし、2 kbar では、半導体的挙動を示した後、部分的に超伝導を示す。この挙動は、常圧の挙動に近い。室温から超伝導転移直上までの抵抗上昇値は 3 桁程度であり、常圧における上昇値である 2 桁-4 桁程度の範囲内に収まっている。

液体媒体と Cu-Be 製圧力セルという、最も汎用性の高い圧力印加法の範囲内で、抵抗挙動の大きな変化が観測された。従って、 κ -ET 塩でも圧力下での各種物性測定により、超伝導に寄与する分子間相互作用の探索が可能であることが判明した。

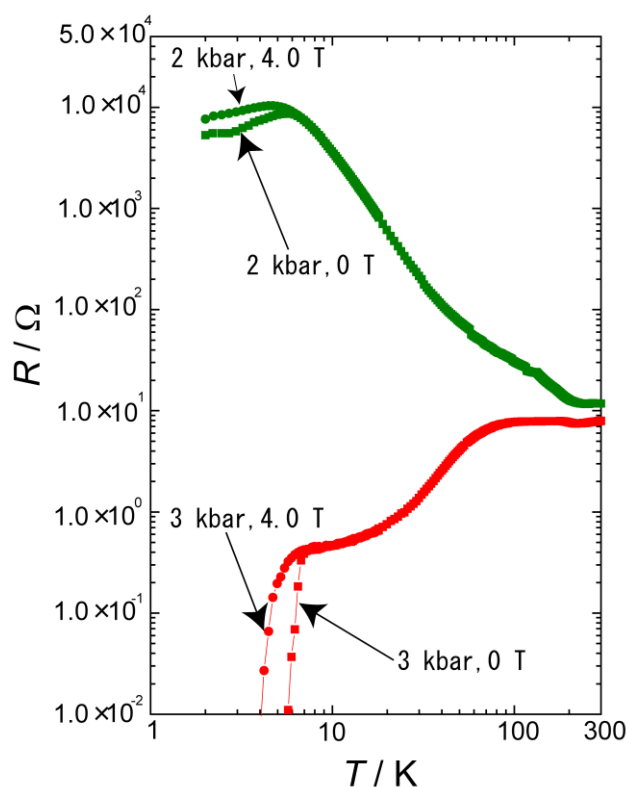


Fig. 2. Temperature dependence of electrical resistance under hydrostatic pressures.

【参考文献】

- [1] T. Yamamoto, *et al.*, *Phys. Rev. B*, 77 (2008) 205120
- [2] da Silve Neto, *et al.*, *Science*, 347 (2015) 282, S. Johnston, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 108 (2012) 166404 など
- [3] T. Yamamoto, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 83 (2014) 053703, T. Yamamoto, *et al.*, *Sci. Rep.*, 7 (2017) 12930
- [4] T. Mori., *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83 (1999) 179
- [5] U. Geiser, *et al.*, *Physica C*, 174 (1991) 475, A. J. Shultz, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 94 (1991) 352
- [6] 中村ら, 第 10 回分子科学討論会, 1P050, (2016), 中村ら, 第 9 回分子科学討論会, 4P054, (2015)

ポリブタジエン/5CB複合体の内部構造と液晶の配向挙動

¹金沢大学理工学域物質化学類

²金沢大学新学術創成研究機構

³金沢大学大学院自然科学研究科

○安念雅史¹, 雨森翔悟², 井田朋智³, 水野元博^{2,3}

Internal structure and orientation behavior of liquid crystal in polybutadiene/5CB

○Masashi Annen¹, Shogo Amemori², Tomonori Ida³, Motohiro Mizuno^{2,3}

1 School of Chemistry, College of Science and Engineering, Kanazawa University, Japan

2 Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, Japan

3 Graduate School of Nature Science and Technology, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 A state where low-molecular-weight liquid crystal(LC) is separated from polymer matrix is called Polymer dispersion type liquid crystal (PDLC). The facts that a flexible PDLC film shows same functionality as a LC has gained attentions from different fields. For further development, detailed analysis of internal structure of polymer matrix and the alignment of low-molecular-weight LC is needed. In this study, the internal structure and orientation of low-molecular-weight LC in polybutadiene/4-cyano-4'-pentybiphenyl(5CB) PDLC film is analyzed using solid state NMR.

【序】 高分子内に液晶が分離した状態に取り込まれた複合材料を高分子分散型液晶(PDLC)という。PDLCは液晶機能を柔軟なフィルム内で発揮させることができ、特異な分子配向性や外部刺激応答性による新しい機能が期待できるハイブリッド型材料である。このような材料の開発、利用には高分子の内部構造や液晶の配向状態などの詳細な解析が必要となる。本研究では4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル(5CB)のような低分子液晶をポリブタジエン(PBD)に取り込ませることで室温付近で液晶機能が得られるPDLC膜を作製した。作製した膜の相転移挙動を示差走査熱量計(DSC)を用いて調べ、複合体の内部構造及び低分子液晶の運動性・配向性を固体NMRを用いて解析した。

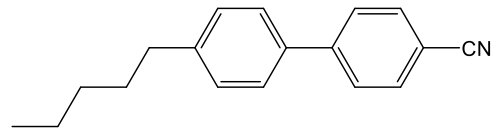


Fig.1 Structure of 4-cyano-4'-pentybiphenyl (5CB)

【実験】 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニルとポリブタジエンをクロロホルム溶媒を用いて混合し、シャーレに移した後室温でクロロホルムを蒸発させることで複合体膜(PBD/5CB)を作成した。試料はPBD/5CB、PBD/5CBを100℃で2日間加熱したものの(PBD/5CB_{heat})、紫外線を長時間照射したものの(PBD/5CB_{UV})を用いた。試料の加熱、紫外線照射の前に表面をエタノールで洗浄することで5CBが表面に残らないようにした。固体NMRの測定はJEOL ECA-300分光器を用い、¹³Cの共鳴周波数74.175

MHz で行った。 ^{13}C NMR スペクトルは、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP/MAS 法と $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DD/MAS 法を用いて測定した。CP の接触時間は 2 ms、 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ DD/MAS 法における繰返し時間は 30 s とした。

【結果・考察】

PBD/5CB に UV を表裏 15 時間ずつ照射した PBD/5CB_{UV15h}、24 時間ずつ照射した PBD/5CB_{UV24h}、における DSC の昇温時の測定結果を Fig.2 に示す。PBD/5CB および PBD/5CB_{UV15h} 試料には 290 K と 296 K に吸熱ピークが観測された。バルクの 5CB の固相-液晶相転移温度は 296 K である。290 K のピークは PBD 内でマイクロ相分離した 5CB の相転移に対応し、マイクロ相分離のドメインサイズが小さいため、転移温度がバルクよりも低温にシフトしたと考えられる。また、紫外線を照射することで 296 K のピークが小さくなった。同様の結果は PBD/5CB_{heat} にも見られ、試料の紫外線照射や加熱によって PBD 内に架橋構造が形成され、バルクに近い 5CB が減少することが分かる。また、PBD/5CB_{UV24h} ではバルクのピークは見られず、PBD/5CB_{UV15h} よりも低温側に吸熱ピークが観測された。この結果から架橋構造の増加によって転移温度がより低温側へシフトし、バルクのピークが減少すると考えられる。

Fig. 3 に PBD/5CB と PBD/5CB_{UV15h} の 296 K での ^{13}C CP/MAS と DD/MAS スペクトルを示す。30 ppm と 130 ppm のピークは PBD のピークである。PBD/5CB では ^{13}C CP/MAS と DD/MAS のどちらのスペクトルにも 5CB が観測された。DD/MAS スペクトルでは分子運動の速い領域、CP/MAS スペクトルでは分子運動の遅い領域が協調される。DD/MAS スペクトルでは主にマイクロ相分離した 5CB のピークが現れ、CP/MAS スペクトルにはバルクに近い 5CB のピークが現れていると考えられる。それに対して PBD/5CB_{UV15h} では DD/MAS スペクトルのみにピークがみられ、5CB の運動性が極めて高くなっていることが分かる。

これらの結果は、PBD 内でマイクロ相分離した 5CB のドメインサイズが小さいため、5CB 分子が容易に動くことができることを示しており、固相-液晶相転移温度の低温シフトと対応している。

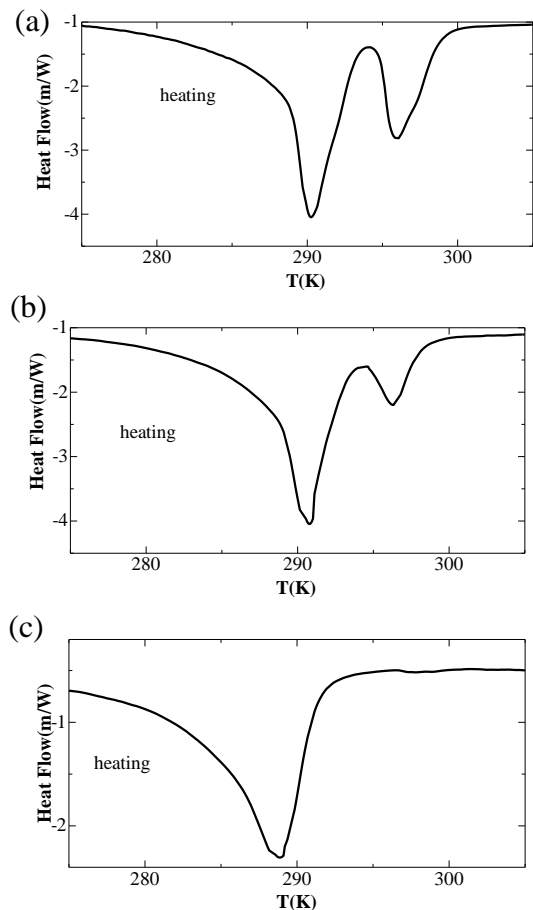


Fig.2 DSC curves for (a)PBD/5CB, (b)PBD/5CB_{UV15h}, (C)PBD/5CB_{UV24h}

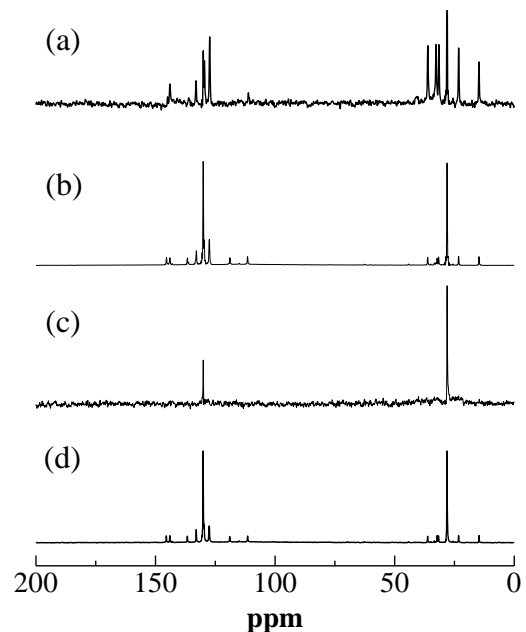


Fig.3 ^{13}C NMR spectra of PBD/5CB PBD/5CB_{UV} at 296 K. (a)CP/MAS PBD/5CB, (b)DD/MAS PBD/5CB, (c)CP/MAS PBD/5CB_{UV15h}, (d)DD/MAS PBD/5CB_{UV15h}

ハロゲン置換ナフトキンヒドロンを用いた有機電界効果トランジスタ

¹東工大物質理工学院, ²産総研FLEC佐藤諒之介¹, 劉東昊¹, 東野寿樹², ○森健彦¹

Organic Field-Effect Transistors Based on Halogen-Substituted Naphtoquinhydrone

Ryonosuke Sato¹, Dongho Yoo¹, Toshiki Higashino², ○Takehiko Mori¹¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 It has been known that organic charge-transfer complexes with mixed-stack structure show air-stable n-channel transistor properties. Quinhydrone is a charge transfer complex in which p-benzoquinone and hydroquinone are connected by hydrogen bonds to form a mixed-stack structure. However, quinhydrone is not well suited for the application of electronic devices because of its large vapor pressure. In this study, we have succeeded in forming halogen-substituted-naphtoquinhydrone oriented films by low-vacuum evaporation and fabricated a field-effect transistor. The thin-film transistor of **BrNQH** shows n-channel operation with the electron mobility of $3.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ under vacuum. In air, the threshold voltage increases, but the mobilities are almost unchanged. The single-crystal transistor of **BrNQH** also shows n-type operation with the electron mobility of $3.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. The mobility of the single-crystal transistor increases by one order compared to the mobility of the thin-film transistor.

【序】 交互積層型電荷移動錯体は大気安定な n 型特性を示すと報告されている¹⁻⁴。キンヒドロンは、p-ベンゾキノンとヒドロキノンが水素結合により結び付き交互に積層した電荷移動錯体であり、水素イオン濃度測定用の標準電極として利用されている。ベンゾキンヒドロンは分子量が小さいため、蒸着膜を作製するのが困難である。本研究では、ナフトキンヒドロンをハロゲン置換し分子量を増加させることで真空蒸着を可能にし (Fig. 1)、電界効果トランジスタを作製した。

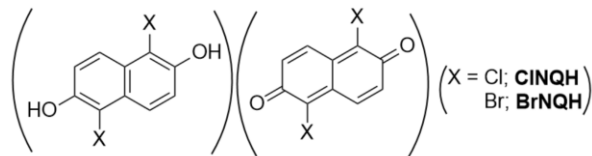


Fig. 1. Halogen-Substituted Naphtoquinhydrones.

【実験】 ナフトヒドロキノン体 (**XNH**; X = Cl, Br) は既報の方法で合成した^{5,6}。ナフトキノン体 (**XNQ**) は酢酸鉛(IV)酢酸溶液中で **XNH** を 1 時間攪拌することで得た。**XNH** のエタノール飽和溶液と **XNQ** のトルエン飽和溶液を混合してナフトキンヒドロン錯体 (**XNQH**) を得た。テトラテトラコンタンを 20 nm 真空蒸着した Si/SiO₂ 基板に錯体を活性層として真空蒸着した。このとき、蒸着器の真空度を上げ過ぎず 10⁻³ Pa 下で蒸着を行うことで活性層の再離脱を防いだ⁷。ソース・ドレイン電極として(TTF)(TCNQ)を蒸着することで薄膜トランジスタを作製した。トルエン中で拡散法により成長させた **BrNQH** 単結晶を、ポリスチレンを 50 nm スピンコートした基板上

に置き、ソース・ドレイン電極にカーボンペーストを塗布することで単結晶トランジスタを作製した。

【結果・考察】 サイクリックボルタンメトリー法を用いてエネルギーレベルを求めた。ドナー分子 **CINH** と **BrNH** の HOMO はそれぞれ -5.46 eV と -5.53 eV、アクセプター分子 **CINQ** と **BrNQ** の LUMO はそれぞれ -4.29 eV と -4.30 eV であった。

活性層の XRD を測定すると、**CINQH** 薄膜のピークは観察されなかった (Fig. 2)。これは、蒸着時に再離脱を起こし薄膜を形成しなかったためだと考えられる。**BrNQH** 薄膜では面間隔 $d = 7.2$ Å に相当するピークが観察された。これは、既報の格子定数の $a \sin\beta \sin\gamma = 7.3$ Å とほぼ一致するため⁸、**BrNQH** は bc 面が基板に平行になるように配向していると考えられる。

薄膜トランジスタは **BrNQH** のみ n 型で動作し (Fig. 3a)、真空中での電子移動度は 3.4×10^{-5} cm²/Vs であった。この値は大気下で測定しても 3.2×10^{-5} cm²/Vs とほぼ変化しなかった。しきい値電圧は真空中 31 V、大気下 44 V と正にシフトしたものの、大気安定な n 型特性を示した。**BrNQH** の単結晶トランジスタも同様に n 型で動作し (Fig. 3b)、電子移動度は真空中 3.9×10^{-4} cm²/Vs、大気下 1.4×10^{-4} cm²/Vs と薄膜より 1 桁改善した。**BrNQH** はドナー/アクセプター錯体と見なすことができるのでアンバイポーラー動作を示す可能性もあるが、**BrNQ** のアクセプター性の方が強く現れる結果となった。

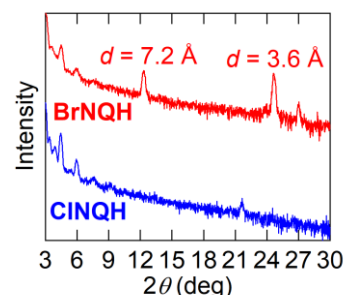


Fig. 2. XRD patterns of XNQH thin films.

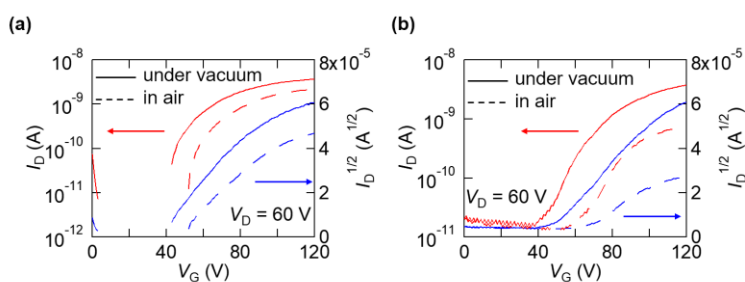


Fig. 3. Transfer characteristics of **BrNQH** (a) thin-film and (b) single-crystal transistors.

【参考文献】

- [1] C. Fujisue *et al.* *RSC Adv.* **6**, 53345 (2016).
- [2] T. Higashino *et al.* *J. Mater. Chem. C* **4**, 5981 (2016).
- [3] R. Sato *et al.* *J. Phys. Chem. C* **121**, 6561 (2017).
- [4] K. Iijima *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 10262 (2018).
- [5] S. Shinamura *et al.* *J. Org. Chem.* **75**, 1228 (2010).
- [6] M. Carreño *et al.* *Synlett* **1997**, 1241 (1997).
- [7] T. Takahashi *et al.* *Appl. Phys. Express* **5**, 061601 (2012).
- [8] K. Nakasuji *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1862 (1991).

高分子電解質中で電離したハロゲン化物イオンのCT遷移の研究

¹近大院 総合理工, ²近大 理工学部,
○森澤 勇介^{1,2}, 上野 那美¹, 若林 知成^{1,2}

Investigation of CT transitions of halide anions dissociated in polymer electrolyte

○Yusuke Morisawa^{1,2}, Nami Ueno¹, Tomonori Wakabayashi^{1,2}
¹ Graduate School of Science and Engineering, Kindai University
² Faculty of Science and Engineering, Kindai University

【Abstract】

Changes in electronic states of CT transitions from halide anions in alkali salt to polymers were studied. Composites polymer electrolyte with Li salt are noticed as polymer electrolytes (PEs) for Li Batteries. PEs using PVDF are known as PEs with high ionic conductivity. Electronic structure is basic information to investigate the electronic properties of materials. However, electronic states of each component in PEs still have not been clear. Changes in electronic states in the condensed phase should be studied to develop the electronic properties of PEs. As to halide anions, dependences on concentrations in aqueous solutions have already been investigated up to 2.0M using attenuated total reflectance spectroscopy in the FUV region (ATR-FUV). Excitation energies of CT transitions were changed with base polymers since the CT states were affected by electronic states of base polymers. In this study, we found the excitation energies of CT transition of PVDF and PEG are lower than those in the aqueous solutions.

【序】

近年 Li 電池や太陽光電池についての需要が高まっており、それらの性能向上につながる材料として高分子電解質について注目が集まっている。Poly(vinylidene difluoride) (PVDF) を母剤とする高分子電解質は主に Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiTFSI)等の Li 塩との混合物として調製され、固体状態でも比較的高いイオン伝導性を示す。高分子電解質においてイオン伝導性の向上が1つの目標である一方、その基本的情報の1つである電子状態はこれまであまり研究がされてきていない。これは高分子電解質の電子遷移が FUV 領域に現れ、その吸収強度が大きいことから、従来法で測定が困難であったことが理由である。本研究では減衰全反射遠紫外分光法(ATR-FUV)を用いることで、高分子電荷質の FUV スペクトルを系統的に測定した。PVDF は ATR-FUV の測定領域である 140-300nm において透明であることから、この領域に吸収を持つ NO₃⁻やハロゲンのようなアニオン種を用いて研究を行うことができると考えた。本研究では高分子として PEG、PVDF ならびに PE を用いた。PEG に関しては既に電子状態について帰属を行っており¹⁾、140-180nm に OH 基ならびに COC 基に由来する吸収バンド(OH: 153nm, COC: 163, 175nm)を持つ、アルカリ金属塩を良く溶かす液状の高分子である。一方 PVDF は測定領域に吸収を持たない高分子である。PE は 140nm 付近にアルカンの σ - 3p Rydberg 遷移に相当する吸収が観測される²⁾。

ハロゲンイオンに由来する CT 遷移は遠紫外 - 紫外領域(140-300nm)に吸収帯を持

ち、これまでに ATR-FUV を用いてハロゲン水溶液の濃度依存性について³⁾や温度依存性について研究が行われてきた。この研究との比較し、アニオンの CT 遷移が高分子電解質内でどのような電子状態の変化を示すかを考察した。

【方法 (実験・理論)】

実験には Li^+ , Na^+ をカチオンとし、ハロゲン化物イオン (Cl^- , I^- , Br^-)、硝酸イオン (NO_3^-) ならびに Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI) をアニオンとする塩を用いた。PEG (平均分子量 400, 液体試料)、PVDF (平均分子量 71,000, 固体試料) ならびに low density PE (密度 0.92, 固体試料) を母剤とした電解質コンポジットと水溶液を測定した。水溶液と PEG に関しては電解質と 60°C で混合して調製した。PVDF は溶媒としてアセトン、Formamide (FA) および DMF を用いて電解質の混合溶液を調製し、溶媒を 100°C 、0.1 気圧の条件において真空乾燥機中で除去して一様な固体電解質を得た。PE は 160°C で混練り機を用いて混合し PVDF と同条件で乾燥した。これらのサンプルを ATR-FUV を用いて 140-300nm の吸収スペクトルを測定した。

作成した試料においてアルカリハロゲンは PVDF に均一に分散し溶解状態にあるが、PE には不溶であり塩は粒状に分散し電離していないと考えられる。また、水溶液についても同一電解質：溶媒分子比の濃度における CT 遷移を観測した。様々な溶媒における ATR-スペクトルを比較することにより、高分子中に電離した、または電離していないハロゲンの CT 遷移について吸収波長や吸収強度からハロゲン周辺の環境について考察した。

【結果・考察】

Fig. 1 には LiBr を用いたサンプルについての ATR-FUV 測定の結果を示した。水溶液および PEG 溶液のスペクトルには 154.5nm-180nm 付近に n 軌道から Rydberg 軌道への遷移が見られる。長波長側 (170-200 nm) に見られるのが Br^- イオンに由来する CT 遷移の吸収バンドである。

このバンドの吸収ピークについて table.1 にまとめた。PE においてもわずかに CT 遷移の吸収バンドが存在するが、これは大気中の排除しきれない水分子の影響ではないかと考えられる。本研究において注目している、ハロゲンイオンの CT 遷移が観測されると予測できる水、PEG、PVDF とアルカリハロゲンとの混合物において CT 遷移の吸収ピークが異なっており、水溶液がもっとも短波長側に、PVDF がもっとも長波長側に表れることがわかった。また、各混合物間のピークシフトの大きさはハロゲンの種類によって異なることがわかった。発表ではナトリウム塩についての結果と併せて考察を行う。

【参考文献】

- [1] Ueno N., Wakabayashi T., Morisawa Y., *Spectrochimica Acta A*, **2018**, 197, 170-175.
 [2] Morisawa Y., Tachibana S., Ehara M., Ozaki Y., *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 11957-11964.
 [3] Ikehata A., Goto T., Morisawa Y., *Applied Spectroscopy*, **2017**, 71, 1530 – 1536.

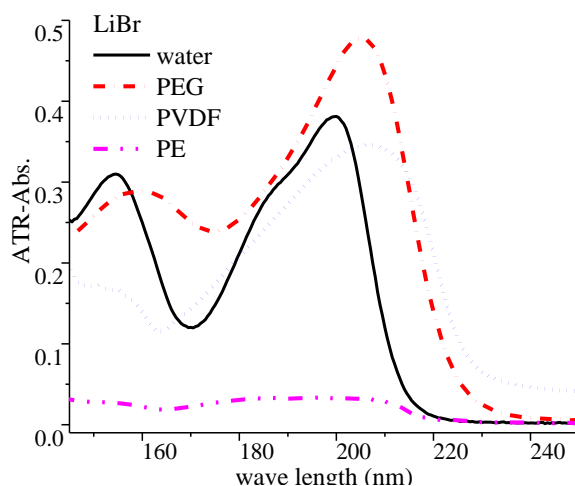


Fig. 2. ATR-FUV spectra of LiBr in 145-230 nm. CTTS band of Br^- were seen around 200 nm

table. 1. Peak wave length (nm) of CTTS band of LiCl, LiBr and LiNO_3 .

	LiCl	LiBr	LiNO_3
Water	176.0	202.5	211.5
PEG	179.0	209.0	213.0
PVDF	179.5	216.5	×
PE	178.5	212	×

キラルPO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻を対イオンとする 電荷移動塩の合成、構造及び物性

¹阪大院理

○河野晶子¹, 坪広樹¹, 中澤康浩¹

Structures and properties of chiral charge-transfer salts of PO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻

○Akiko Kohno¹, Hiroki Akutsu¹, Yasuhiro Nakazawa¹

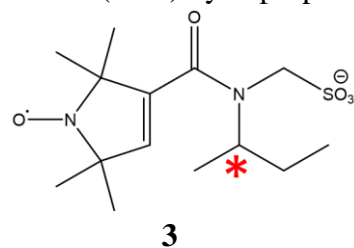
¹ Graduate School of Science, Osaka University, Japan

【Abstract】 We have prepared new chiral anions containing PO radical (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical), rac-, (*R*)-, and (*S*)-PO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻ (**3**). The crystal structures of their PPh₄ salts were determined by X-ray analysis. The rac-, (*R*)-, and (*S*)- isomers are isostructural. Magnetic susceptibility measurements indicate the existence of a spin in each PPh₄ salts of **3**. Each TTF salt of **3** was obtained by metathesis. The crystal structures of the salts were determined by X-ray analysis. The rac-, (*R*)-, and (*S*)- isomers are isostructural.

【序】 我々は PO-CON(CH₃)CH₂SO₃⁻ [PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical] の TTF 塩や PO-CONH-C₂H₄SO₃⁻ の BEDT-TTF 塩において、アニオン層中のアニオンが全て同じ方向を向いて分極し、その両側に結晶学的に独立な二種類のドナー層が存在していて、このとき一方のドナー層はアニオンのスルホ基部分のみに囲まれ、もう一方の層はラジカル部分のみ上に囲まれているために両ドナー層で価数が異なること、すなわち部分ドーピングが実現していることを明らかにしている。これを踏まえて rac-PO-CONCH(SO₃⁻)-CH₂CH₃ (**1**) とその TTF 塩、rac-PO-CONCH(SO₃⁻)-cyclopropane (**2**) とその BEDT-TTF 塩を合成し分子科学討論会 2017 で報告したが、どちらもそのような特徴を持つことはなかった。そこで今回、必然的に分極したアニオン層を持つ電荷移動塩を得る方法としてキラルアニオンを導入することを考え、ラセミ体、*R* 体及び *S* 体の PO-CON(*sec*-butyl)CH₂SO₃⁻ (**3**) とその TTF 塩の合成を行った。

【方法 (実験・理論)】 ラセミ体、*R* 体、*S* 体それぞれの *sec*-ブチルアミンをヒドロキシメタンスルホン酸ナトリウムと水中室温で混合・攪拌することにより 3 種の CH₃CH₂C*(H)(CH₃)NHCH₂SO₃H を得た。それぞれについて DCC, DMAP を縮合剤として 3-carboxy-PO と室温、塩化メチレン中で混合・攪拌し、3 種類の有機磁性アニオン **3** を合成した。続く PPh₄・Br との塩交換により PPh₄ 塩として得た。それぞれの **3**・PPh₄ と (TTF)₃(BF₄)₂ との副分解反応により 3 種類の TTF 塩を得た。

【結果・考察】 ラセミ体、*R* 体、*S* 体それぞれの PPh₄ 塩について磁化率測定を行った。詳細を Table 1 に示す。いずれについてもラジカルが *S* = 1/2 のキュリースピンの存在していることがわかる。また、それぞれの PPh₄ 塩、TTF 塩について X 線単結晶構造解析を行った。いずれも 1:1 の塩であり、結晶学パラメータは Table 2 に示す通りであった。以前我々が PROXYL ラジカル (PO ラジカルの 3,4 位の 2 重結合が単結合になっている) と PO ラジカルにおいて、その他の点では同じ化学構造を持つアニオ



ンを合成し ET や TTF 塩を得た際、わずかな分子構造の違いからそれらは互いに全く異なる結晶構造をとっていた。同様に *R* 体、*S* 体とラセミ体が互いに全く別の構造をとることを期待してキラルアニオンを導入したが、結果として *R* 体、*S* 体とラセミ体との間で空間群は異なるものの、格子定数はほぼ同じであった。*(R)*-**3** · PPh₄、*(R)*-**3** · TTF の結晶構造をそれぞれ Fig. 1、 Fig. 2 に示す。これらからわかるように、*R* 体であっても対称中心が存在するように見え、ラセミ体では *R* と示した不斉炭素の片方が *S* となっていた。これはキラル体積が全体に対して少ないためと考えられるため、今後はより小さなアニオン分子にキラルを導入することを検討している。

Table 1. Curie and Weiss constants of **3** · PPh₄

	racemic	<i>R</i>	<i>S</i>
<i>C</i> (emu K mol ⁻¹)	0.376	0.360	0.360
θ (K)	0.000	0.048	0.047

Table 2. Crystal parameters

	3 · PPh ₄			3 · TTF		
	racemic	<i>R</i>	<i>S</i>	racemic	<i>R</i>	<i>S</i>
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> (Å)	10.2346(3)	10.2367(8)	10.2229(3)	11.9996(13)	12.0074(6)	11.9871(8)
<i>b</i> (Å)	13.6110(3)	13.5486(9)	13.5099(4)	11.5402(12)	11.5343(7)	11.5056(7)
<i>c</i> (Å)	14.2610(4)	14.1827(9)	14.1275(10)	36.917(4)	36.9249(19)	36.871(2)
α	107.129(8)	107.271(8)	107.341(8)	90	90	90
β	99.174(7)	99.317(7)	99.243(7)	90	90	90
γ	97.261(7)	96.967(7)	96.988(7)	90	90	90
Z value	2	2	2	8	8	8
Volume (Å ³)	1842.30(13)	1823.4(3)	1808.27(18)	5112.2(9)	5114.0(5)	5085.2(6)
<i>T</i> (°C)	17.0	-165.0	-173.0	17.0	10.0	17.0
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> > 2.0 σ (<i>I</i>)]	0.0615	0.0775	0.0557	0.0994	0.0724	0.0927
w <i>R</i> [all data]	0.1776	0.2127	0.1432	0.2798	0.2143	0.1449
Flack parameter	-	0.17(12)	0.08(6)	-	-0.04(10)	0.17(9)

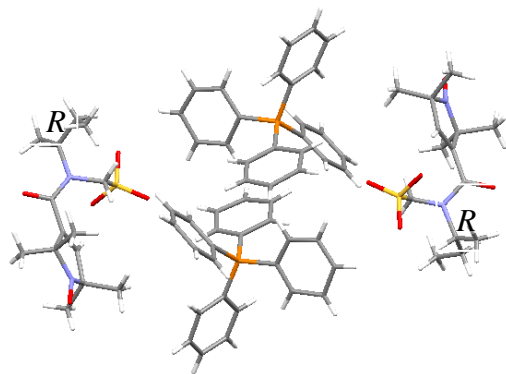


Fig. 1. Crystal structure of *(R)*-**3** · PPh₄

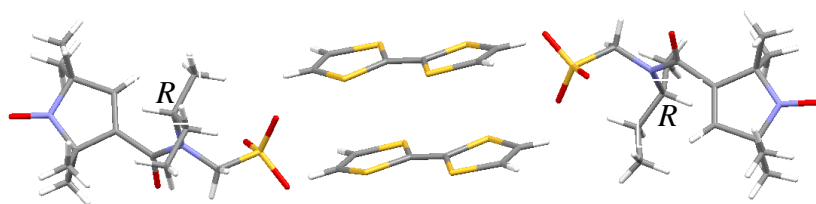


Fig. 2. Crystal structure of *(R)*-**3** · TTF

ビアントロンシングレットジラジカルのサーモクロミズム

¹名大院理, ²名大物国セ

○山本祥平¹, 張中岳^{1,2}, 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫¹

Thermochromism of Bianthrone singlet diradical

○Shohei Yamamoto¹, Zhongyue Zhang^{1,2}, Michio M Matsushita¹, Kunio Awaga¹

¹ Graduate School of Science, Nagoya Univ.

² RCMS, Nagoya Univ.

【Abstract】

Bianthrone, 10(-10-oxo-9(10H)-anthracenyldiene)-9(10H)-anthracenone, is a thermochromic molecule due to its conformational change induced by temperature.^[1] At room temperature, bianthrone is yellow with bending form A, while at high temperatures, it turn to green with twisted form B (Figure 1). This conformation change is induced by heat, light, pressure and so on. B form is spectroscopically characterized in absorbance around 680nm. About electronic structure of bianthrone, form A is a closed shell state. B form can be singlet diradical or triplet biradical depending on angle between two anthracene planes.

By now, we synthesised some bianthrone analog by phosphite coupling to introduce MOF or COF. In that process we found that bianthrone analogs substituted many electron donating group show deep color in organic solvents under room temperature. It's suggesting possibility that activation energy to take B form were stabilized by substitution groups.

In this work, we consider thermochromism behavior of bianthrone derivatives by performing molecular calculations and temperature dependent UV-Vis absorbance spectra measurements.

【序】

ビアントロンは、分子内のコンフォメーション変化によるサーモクロミズムを示す代表的な分子として知られている^[1]。この分子は、室温では屈曲構造 (Figure 1.A、黄色) をとる一方、高温ではねじれ型の構造 (Figure 1.B、濃緑色) をとることによって平面性が増大し、深色化が誘起される。なお、分光学的には、B 体は 680nm 付近に吸収を示すことが知られている。熱や光、圧力などの外部刺激によって、A 体から B 体への構造変化が確認されている^[2]。またビアントロンの電子構造は、A 体においては閉殻構造 (CD) であるが、熱励起された B 体においては二つのアントラセン平面の二面角がおよそ 55° の一重項ジラジカル状態 (SD) を、平面が直交した場合には三重項状態 (T) をとると考えられている^[3]。

我々は、ビアントロン骨格を配位子化して、MOF または COF への導入を目指しホスファイトカップリングによる新規ビアントロン誘導体の合成法を開発してきた^[4]。この過程で、電子供与性置換基を多数導入したビアントロン誘導体は、室温の溶液状態あっても B 体に由来するとみられる濃緑色を示しており、置換基効果による B 体の安定化が示唆された。そこで本研究では、これまで得られたビアントロン誘導体の分子軌道計算と温度依存 UV 吸収分光測定を行い、この系のサーモクロミズム挙動について考察を行った。

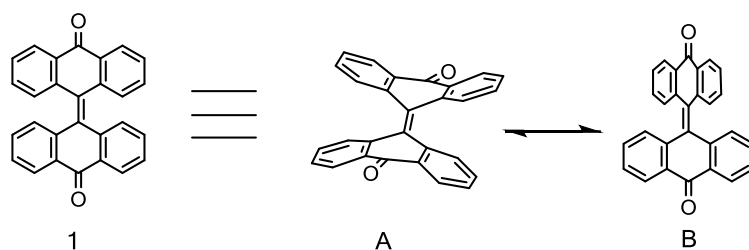


Figure1. Structures of Bianthrone

【実験】

アントラキノン類縁体をホスファイトカップリングによってビアントロン骨格を合成し、これらの分子軌道計算により閉殻状態、一重項状態、三重項状態のエネルギーダイアグラムを作成した (Figure 2)。また、温度依存紫外可視吸収分光測定により、溶液中における各誘導体のサーモクロミズム挙動を確認した。

【結果・考察】

得られたビアントロン誘導体 1~3 は、固体状態において黄色であり、X 線構造解析により単結晶中ではすべて A 体であることが確認された。分子軌道計算からは、多数の電子供与性基を導入したビアントロン 2、3 においては、閉殻構造と一重項状態のエネルギー差が減少していることから、B 体への構造変化に要する活性化エネルギーの低下が示唆されている。特に、3 の場合は基底状態が一重項ジラジカル状態 (SD) であることが示唆された。実際、2 と 3 は通常のビアントロンと同様にすりつぶしによって簡単に深色化を示し、3 ではより顕著な色変化があることが分かった。

誘導体 2 と 3 の温度依存 UV-Vis 吸収分光測定において、室温で 700 nm 付近の光吸収が確認された。なお、室温以上に昇温しても、このピークの顕著な増大は確認できなかったが、その吸光度係数は 100°C 以上に加熱したビアントロンに匹敵する値であった。吸光度の濃度依存測定により、この吸収は会合体などの形成に由来するものではないことを確認しており、ビアントロン同様に構造変化のみに由来するものであると考えられる。

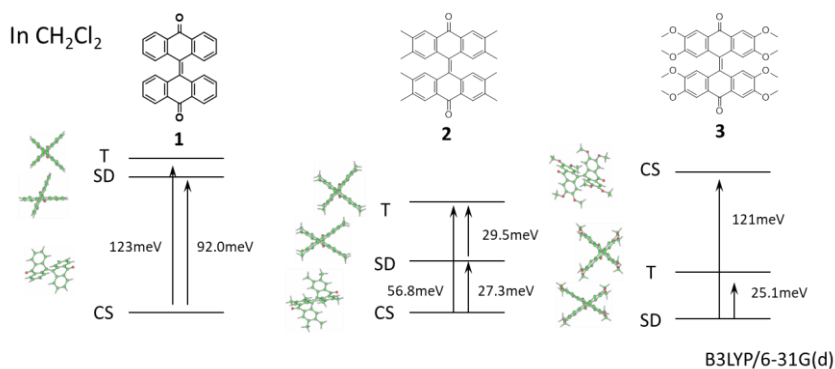


Figure2. Energy diagram of Bianthrone analogs in CH_2Cl_2

【参考文献】

- [1] H.Meyer, *Monatshefte für Chemie*, 1909, **30**, 165.
- [2] D. L. Fanselow, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, 4567.
- [3] R. Korenstein, K. A Muszkat, S. Sharafy-Ozeri, *J. Am. Chem.* 1973, **95**, 6177.
- [4] 山本 祥平, 張 中岳, 阿波賀 邦夫, 第 11 回分子科学討論会, 1P027 (2017).

大きなゼロ磁場分裂定数を持つマンガン，鉄，コバルト錯体の ESR解析法

¹大阪市大院理，²東京理科大理

○山根健史^{1,2}，杉崎研司¹，佐藤和信¹，豊田和男¹，塩見大輔¹，工位武治¹

Conventional ESR Analyses of Mn, Fe and Co Complexes with Sizable Zero-Field Splitting Parameters

○Takeshi Yamane^{1,2}，Kenji Sugisaki¹，Kazunobu Sato¹，Kazuo Toyota¹，Daisuke Shiomi¹，Takeji Takui¹

¹ Department of Chemistry and Molecular Materials Science, Graduate School of Science, Osaka City University, Japan

² Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 The fictitious spin-1/2 (effective spin-1/2) spin Hamiltonian approach is the putative method to analyze the conventional fine-structure/hyperfine ESR spectra of high spin metal complexes with sizable zero-field splitting (ZFS) tensors and the approach gives salient principal g^{eff} -values far from $g = 2$ without explicitly affording their ZFS values in most cases. The experimental g^{eff} -values thus determined, however, never agree with those (g^{true} -values) of the true principal g -tensors, obtainable from reliable quantum chemical calculations. In this work, we have derived the generalized g^{eff} - g^{true} relationships with the exact analytical and genuine Zeeman perturbation approaches. To illustrate the usefulness of the approach, we have revisited important typical high spin systems with large ZFS values such as picket fence Mn^{II} porphyrins ($S = 5/2$), a 6th ligand coordinated porphyrin with Fe^{III} ($S = 5/2$) and a pseudo-octahedral Co^{II}(*hfac*)₂ complex ($S = 3/2$), completing the ESR spectral and magnetic susceptibility analyses and gaining significant physical insights into their electronic structures.

【序】 有効スピンハミルトニアンは大きなゼロ磁場分裂 (ZFS) 定数を持つ金属錯体の ESR スペクトルの解析に用いられてきたが，得られる g 値 (g^{eff}) は量子化学計算から得られる g 値 (g^{true}) からかけ離れた値を取る．我々はスピン量子数 $S = 7/2$ までの g^{eff} と g^{true} 間の関係式をスピンハミルトニアンの厳密対角化法および純正ゼーマン摂動法を用いて導出した[1]．本研究では，我々が導出した関係式の有用性を示すために，picket fence 高スピンマンガンポルフィリン錯体[Mn^{II}(TpivPP)(1-MeIm)] (**1**, $S = 5/2$), [Mn^{II}(TpivPP)(2-MeHIm)] (**2**, $S = 5/2$) [2]，高スピン鉄ポルフィリン錯体[Fe^{III}(TMP)(4-ClPyNO)₂]BF₄ (**3**⁺BF₄⁻, $S = 5/2$) [3]，およびコバルト錯体 *cis*-[Co^{II}(*hfac*)₂(H₂O)₂] (**4**, $S = 3/2$) [4]の解析を行った．これらの錯体は X 線結晶構造解析，X-band (9.5 GHz 帯) ESR

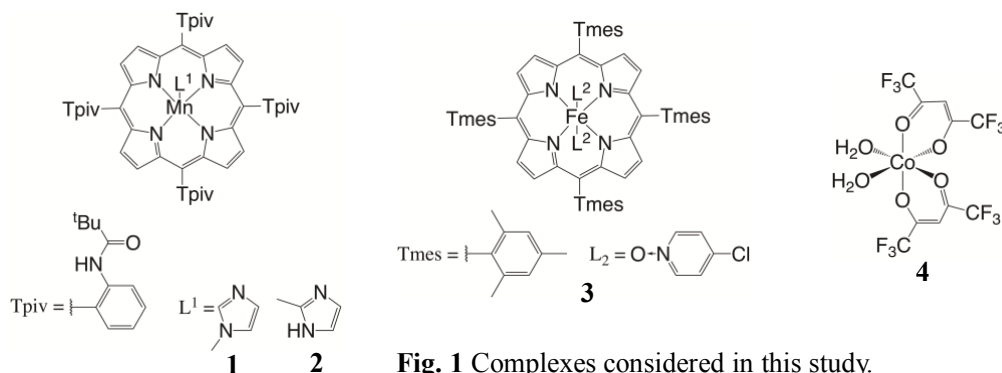


Fig. 1 Complexes considered in this study.

スペクトルが報告されているが、有効スピンハミルトニアンによる解析がなされているため、完全スピンハミルトニアンを用いて解析を行い、錯体の電子状態について考察した[5].

【方法】 $g^{\text{eff}}-g^{\text{true}}$ 関係式の導出において、完全スピンハミルトニアン \mathcal{H} は電子ゼーマン項および微細構造項のみを考慮した.

$$\mathcal{H} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \beta \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} \quad (1a)$$

$$= D[S_z^2 - S(S+1)/3] + E(S_x^2 - S_y^2) + \beta(S_x g_x B_x + S_y g_y B_y + S_z g_z B_z) \quad (1b)$$

ここで \mathbf{g} , \mathbf{D} はそれぞれ \mathbf{g} テンソルと微細構造テンソル, β はボーア磁子, \mathbf{S} はスピン演算子, \mathbf{B} は静磁場ベクトルである. 式(1b)は式(1a)を微細構造および \mathbf{g} テンソルの主軸座標系で書き下した式である (D , E はゼロ磁場分裂定数). 有効スピンハミルトニアンでは式(1a)の第二項のみを考慮し, $S=1/2$ とおいた. \mathbf{g} テンソルと \mathbf{D} テンソルが共軸である場合と共軸でない場合を検討した. $g^{\text{eff}}-g^{\text{true}}$ 関係式は, 完全スピンハミルトニアンから求めた同一クラマース二重項間のエネルギー差が, 有効スピンハミルトニアンの電子ゼーマン項に等しいとして導出した.

$$E_{+M_S}(g, B, D, E) - E_{-M_S}(g, B, D, E) = g^{\text{eff}} \beta B \quad (2)$$

左辺のエネルギーは \mathcal{H} の厳密対角化, および式(1a)の右辺第一項を非摂動項, 第二項を摂動項としたゼーマン摂動法[1]から求めた. ESR スペクトルのシミュレーションには EasySpin (ver. 5.1.12) [6]を用いた.

また, 理論的に磁気的テンソルを得るために ORCA[7]プログラムを用いた量子化学計算を行った.

【結果・考察】 図 2(a)にマンガン錯体 **2** のスペクトルシミュレーションを示す. 青線および赤線はそれぞれ有効スピンハミルトニアン, 完全スピンハミルトニアンに基づくシミュレーションである. 実測スペクトルでは 100 mT–1500 mT の広範囲にわたって信号が観測された. 我々は 450 mT 以上の領域に現れた信号の一部が off-principal axis extra line であると考え, ゼロ磁場分裂 ($D = +0.7 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.004$) を考慮することで, 主軸方向のカノニカルピークに加えて, 有効スピンハミルトニアンによる解析では見落とされていた off-principal axis extra line を再現することができた (図 2(b)).

コバルト錯体 **4** の量子化学計算は \mathbf{g} テンソルと \mathbf{D} テンソルが共軸でない可能性を示唆したため, 共軸の条件を取り除いた関係式の導出を行った. 発表では $g^{\text{eff}}-g^{\text{true}}$ 関係式の導出, およびそれぞれの錯体の電子状態について議論する.

【参考文献】

- [1] T. Yamane, K. Sugisaki, K. Sato, T. Takui *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 24769 (2017).
- [2] Q. Yu, Y. Liu, D. Liua and J. Li, *Dalton Trans.* **44**, 9382 (2015).
- [3] Y. Ide *et al.* *Dalton Trans.* **46**, 242 (2017).
- [4] D. V. Korchagin *et al.* *Dalton Trans.* **46**, 7540 (2017).
- [5] T. Yamane, K. Sugisaki, H. Matsuoka, K. Sato, T. Takui *et al.* *submitted to Dalton Trans.*
- [6] S. Stoll and A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **178**, 42 (2006).
- [7] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2**, 73 (2012).

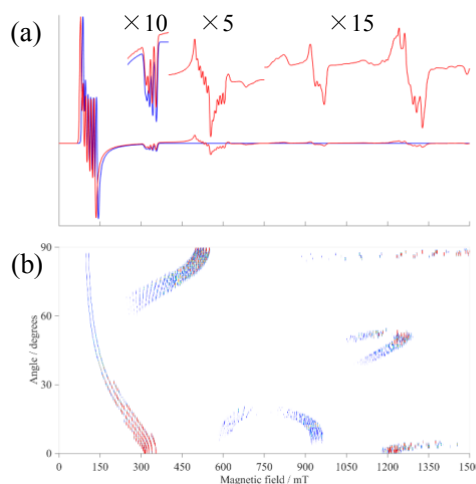


Fig. 2 (a) Simulated X-band ESR spectra of the solution sample of the Mn(II) complex **2** based on both the fictitious spin-1/2 Hamiltonian (blue) and the full spin Hamiltonian approaches (red). Spin Hamiltonian parameters: $g_x^{\text{eff}} = 5.9$, $g_y^{\text{eff}} = 5.9$, $g_z^{\text{eff}} = 1.96$, $A_x^{\text{eff}}(^{55}\text{Mn}) = 750 \text{ MHz}$, $A_y^{\text{eff}}(^{55}\text{Mn}) = 750 \text{ MHz}$, $A_z^{\text{eff}}(^{55}\text{Mn}) = 240 \text{ MHz}$; $g_x = 2.19$, $g_y = 2.12$, $g_z = 1.96$, $A_x(^{55}\text{Mn}) = 280 \text{ MHz}$, $A_y(^{55}\text{Mn}) = 270 \text{ MHz}$, $A_z(^{55}\text{Mn}) = 240 \text{ MHz}$, $D = +0.7 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.004$. (b) The angular dependence of the ESR spectra from the principal z - to x -axis based on the full spin Hamiltonian approach. Colors denote the transition intensities.

固体／液体界面における支持脂質二分子膜のHD-VSFG分光

筑波大院・数理物質

○鍛冶美里, 奥野将成, 石橋孝章

HD-VSFG spectroscopy of supported lipid bilayers at solid/liquid interface

○Misato Kaji, Masanari Okuno, Taka-aki Ishibashi

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba

【Abstract】 Supported lipid bilayers have been used as a model to mimic cell membranes. However, spectroscopies to measure such “buried” interfaces are limited. In recent years, it has been applied heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy to buried interfaces. The spectroscopy can selectively probe surfaces or interfaces with high sensitivity, and enables us to investigate orientational changes of interfacial molecules. In this study, we used Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer techniques to deposit the proximal and the distal leaflets of a single lipid bilayer on a CaF_2 planar parallel substrate. We evaluated molecular orientations and the signal decay of the supported bilayers by HD-VSFG spectroscopy. The orientations of terminal methyl groups in DPPG/ d_{70} -DSPC bilayers determined by HD-VSFG were consistent with the model. However, the flip-flop rate constant estimated by the decay of the SFG intensity of the methyl symmetric stretching vibrational mode for a DSPC/ d_{70} -DSPC bilayer was faster than previous studies. This suggests that the bilayers had some defects, that is, lipids had not only all-*trans* conformation but also *gauche* conformation.

【序】 固体基板／水界面に作製した脂質二分子膜は、生体膜の構造を理解するためのモデルとして多くの研究で用いられている。しかし、このような2つのバルクに挟まれた「埋もれた」界面を測定できる分光法は限られている。近年、界面選択的かつ高感度な振動分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生（heterodyne-detected vibrational sum frequency generation : HD-VSFG）分光法の「埋もれた」界面への応用がはじまっている^[1,2]。HD-VSFG 分光法で得られる二次非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) の符号は分子の絶対配向を反映する。HD-VSFG 分光法で脂質二分子膜が測定できるようになれば、二分子膜が生理活性を持った生体分子と相互作用した際の両者の構造変化の解明などに繋がると期待される。本研究では、 CaF_2 平行平面基板上に非対称的な脂質二分子膜を作製した。HD-VSFG 分光法を用いてバンドの符号から脂質の絶対配向を、バンド強度の減衰速度から脂質二分子膜のコンフォメーションを評価した。

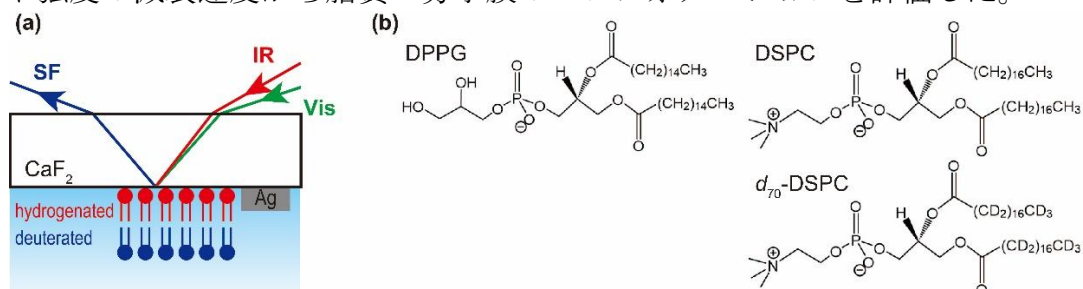


Figure 1. SFG experimental geometry and molecular formulas. (a) Reflection geometry employed for a bilayer immersed in water. A silver film is used as a reference to normalize the SFG signals. (b) We prepared asymmetric bilayers for SFG experiments, using DPPG and DSPC as hydrogenated lipids, and d_{70} -DSPC as a deuterated lipid.

【実験】脂質二分子膜を作製するために Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer (LB/LS) 法を用いた。CaF₂ 平行平面基板の上に 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphoglycerol (DPPG)、または 1,2-distearoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DSPC) の LB 単分子膜 (表面圧 30 mN/m) を作製した。続いて、面積一定の測定用セルに第二層として積層する 1,2-distearoyl-D70-*sn*-glycero-3-phosphocholine (*d*₇₀-DSPC) の L 膜を作製した。膜の密度は *d*₇₀-DSPC のクロロホルム溶液の滴下量で調整した。溶媒を揮発させた後、基板をセルに設置した。基板と下層液が接触した時間を $t = 0$ とした。偏光配置を SSP (SFG 光 : S 偏光、可視光 : S 偏光、赤外光 : P 偏光) として、CD 伸縮振動領域と CH 伸縮振動領域における二次非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) スペクトルを測定した。得られたスペクトルは、基板の底面に蒸着した銀のスペクトルを参照試料として用いて振幅と位相を規格化した。

【結果・考察】 DPPG/*d*₇₀-DSPC 二分子膜の CD 伸縮振動領域と CH 伸縮振動領域における $\chi^{(2)}$ スペクトルを図 2a, b に示す。いずれの領域においても脂質の末端メチル基の対称伸縮振動 (ν_s) に由来するバンドが強く観測された。それらのバンドの符号はメチル基を水層側に、重水素化されたメチル基を空気側に向けて配向する分子が多いことをそれぞれ示唆しており、想定される脂質の配向と一致した。次に、DSPC/*d*₇₀-DSPC 二分子膜について CH₃ ν_s のバンド強度の時間変化を測定した。バンド強度は各層の分子数の差に比例するため、フリップフロップの進行とともに減衰する。各層のフリップフロップの速度が等しいと仮定すると、各時間のバンド強度は以下の式に従う。

$$I_{\text{CH}_3}(t) = I_{\text{max}}e^{-2kt} + I_{\text{min}} \quad (1)$$

本研究で求めた DSPC/*d*₇₀-DSPC 二分子膜のフリップフロップの速度定数 $k = 1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ は、先行研究の値 $k = 7.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [3] に比べて大きかった。この違いの原因は、我々の脂質二分子膜の不完全性に起因すると考えている。DSPC の疎水性アルキル鎖は表面圧 30 mN/m では全トランス型で秩序性の高い構造をとる。しかし、ゴーシュ型が増えて秩序性が低くなると膜の流動性が向上する。本研究では、膜作製時に脂質のゴーシュ欠陥が引き起こされたため、膜の流動性が向上してフリップフロップの速度が加速されたと考えられる。今後、良質な脂質二分子膜の作製方法を検討するとともに、脂質二分子膜に生体分子を添加したときの両者の分子レベルでの構造変化の解明を目指す。

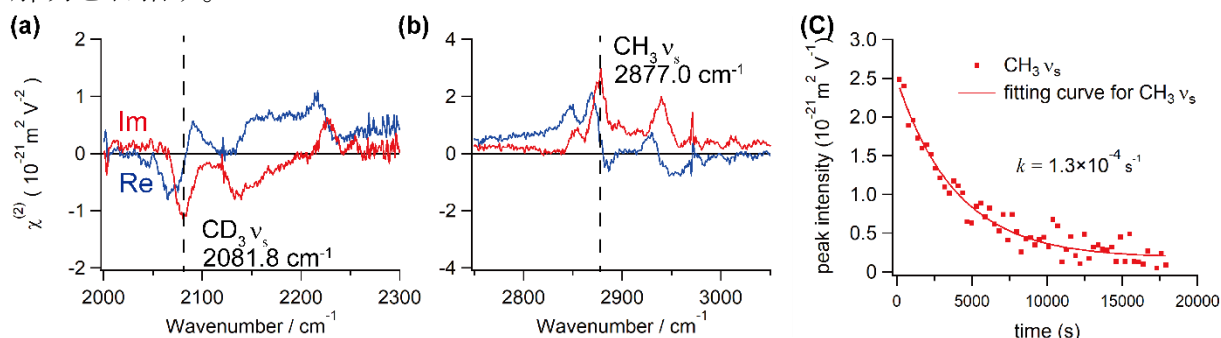


Figure 2. SFG spectra of the DPPG/*d*₇₀-DSPC bilayer in the frequency regions of (a) 2000–2300 cm⁻¹ and (b) 2750–3050 cm⁻¹. The CD₃ and CH₃ symmetric stretching (ν_s) modes are strongly observed in each region. (c) Time-dependence of the amplitude of the proximal CH₃ ν_s mode from the DSPC/*d*₇₀-DSPC bilayer. The red line is the fitting result using equation 1.

[1] N. Myalitsin, S. Urashima, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9357.

[2] N. Takeshita, M. Okuno, T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 25206.

[3] Wu F., Yang P., Zhang C., Han X., Song M., Chen Z., *J. Phys. Chem. C* 2014, **118**, 17538.

IV-SFG studies on lithium salt concentration dependent interface structure of Pt/glyme-lithium solvate ionic liquids

oChengzi Qi¹, Takashi Iwahashi¹, Seitaro Yamaguchi², Masahiro Fujita³, Yukio Ouchi¹

¹ Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

² New Materials Research Dept. Lintec Corporation, Japan

³ Department of Materials and Life Sciences, Sophia University, Japan

[Abstract] IV-SFG spectroscopy has been used to explore Li[TFSA] concentration dependence of microscopic structure at Pt/[Li(glyme)_x][TFSA] (*x*: mole ratio of glyme and Li[TFSA]) SILs interface. LSV results show that the anodic stability of [Li(G4)_x][TFSA] SIL is enhanced with an increase in Li[TFSA] concentration. SFG results confirmed that the enhanced anodic stability can be caused by the decreased adsorption in the number of free G4 adsorbed on the electrode surface.

[Introduction] Recently, solvate ionic liquids (SILs) have been developed and extensively studied as electrolytes in lithium-based batteries. SILs are composed of a salt and a solvent that strongly coordinates to the cation or anion of salt to form stable complex ions. One of the most popular SILs is glyme and lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Li[TFSA] mixture [Li(glyme)][TFSA], where stable [Li(glyme)]⁺ complex cations can be formed. It has been reported that the electrochemical anodic stability of [Li(glyme)_x][TFSA] SILs depends on the concentration of Li[TFSA]^[1]. However, it is still unclear how Li[TFSA] concentration affects the oxidation stability of [Li(glyme)_x][TFSA] SILs and how [TFSA]⁻ anion and [Li(glyme)]⁺ complexes behave on electrical interface. Elucidating Li[TFSA] concentration dependent interface structure of [Li(glyme)_x][TFSA] SILs on the electrode surface is very helpful to explore these problems. In this work, infrared-visible sum frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy is applied to study Li[TFSA] concentration and potential dependence of platinum (Pt)/[Li(G4)_x][TFSA] (*x* = 8, 4, 2, 1) SILs (G4: tetraglyme) interfacial structure. The chemical structures of G4 and Li[TFSA] are shown in Fig.1.

[Methods] Li[TFSA] salt was added into G4 solvent to form different Li concentration [Li(G4)_x][TFSA] SILs, where the mole ratio of G4 and Li[TFSA] was fixed at *x* = 8, 4, 2 and 1. The electrochemical properties of [Li(G4)_x][TFSA] SILs as well as potential dependent SFG measurements are carried out with a three-electrode cell. The working electrode is a polycrystalline Pt disk. The reference and counter electrodes are Ag/Ag⁺ and Pt wire, respectively. HZ-5000 electrochemical workstation is employed to control the potential of Pt disk in the SFG measurement and also to perform linear sweep voltammetry (LSV). A mode-locked picosecond Nd:YAG laser (pulse duration of 20 ps, repetition rate of 10 Hz) system is used to carry out SFG measurement. The polarization combination used in this work is ssp (denoting in order s-polarized SF, s-polarized visible and p-polarized field).

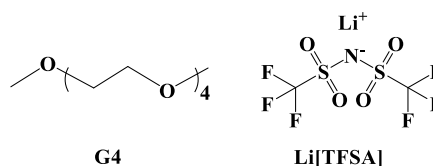


Fig.1 Structure of G4 and Li[TFSA]

[Results and Discussion] Fig.2 shows LSV results of [Li(G4)₈][TFSA] (black line) and [Li(G4)₁][TFSA] (red line) at Pt electrode with a scan rate 50 mV s⁻¹. The oxidation limit in [Li(G4)₁][TFSA] is located at around 1.7 V, which is much higher than that in

[Li(G4)₈][TFSA] (around 1 V). The results show that the anodic stability of [Li(G4)_x][TFSA] SIL is enhanced with an increase in Li[TFSA] concentration. In fact, the anodic limit of [Li(G4)₈][TFSA] is mainly determined by the anodic stability of free G4, which is confirmed to be easily oxidized at positive potential. While in [Li(G4)₁][TFSA] system, the amount of free G4 in SIL is considered to be negligible, and electrochemically stable [Li(G4)]⁺ complexes, are formed in the bulk, possibly resulting in high anodic stability.

Potential dependent SFG spectra of Pt/[Li(G4)₈][TFSA] and Pt/[Li(G4)₁][TFSA] SILs are shown in Fig.3 and Fig.4, respectively. In [Li(G4)₈][TFSA] system, the peaks at around 1040 cm⁻¹ and 1078 cm⁻¹ are due to free G4 and Li⁺-G4 complex, respectively. The peak appeared at 1143 cm⁻¹ is originated from SO₂ symmetric stretching vibration mode (ν_{ss-SO2}) of [TFSA]⁻ anion, which is very small even at positive potential. The SFG spectra of [Li(G4)₈][TFSA] in Fig.3 indicates that Pt electrode surface is mainly occupied by Li⁺-G4 complex and free G4 both at -2.4 V and at 0.5 V. The increased peak intensity of Li⁺-G4 complex is due to its orientation change as potential shifts positively.

In [Li(G4)₁][TFSA] system, two main peaks are attributable to ν_{ss-SO2} and CF₃ anti-symmetric stretching vibration mode (ν_{as-CF3}) of [TFSA]⁻ anion respectively, and there is no peak from Li⁺-G4 complex or free G4 at -2.5 V. It means that [TFSA]⁻ anion may adsorb on the negatively charged Pt surface by interacting with Li⁺ cation. At 1.3 V, the new peak at 1083 cm⁻¹ may be contributed by both Li⁺-G4 complex and SNS anti-symmetric stretching vibration mode (ν_{as-SNS}) of [TFSA]⁻ anion. The very small peak appeared at 1035 cm⁻¹ is due to free G4. Moreover, the increase in ν_{ss-SO2} peak intensity and decrease on ν_{as-CF3} peak intensity may be caused by the orientation change of [TFSA]⁻ anion. Comparing SFG results at positive potential of two systems, the relative intensity ratio of Li⁺-G4 complex to ν_{ss-SO2} is decreased as Li[TFSA] concentration increase in SILs. It demonstrates that the amount of [TFSA]⁻ anion adsorbed on Pt surface is increased. In addition, it should be noted that the amount of free G4 in [Li(G4)₁][TFSA] bulk is just tiny, so the available free G4 adsorbing on the Pt surface is much less than that in [Li(G4)₈][TFSA] system. Finally, we can conclude that positively charged Pt surface in high Li concentration SIL is largely covered by [TFSA]⁻ anion, resulting in the decrease of free G4 adsorbed on the positively charged Pt surface and therefore the enhancement of anodic stability. In the poster presentation, the other two different Li concentration SILs will be discussed.

[Reference]

[1] K. Yoshida *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121(2011)

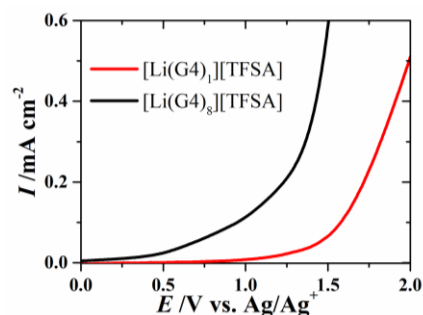


Fig.2 LSV results of [Li(G4)₈][TFSA] and [Li(G4)₁][TFSA] SILs at Pt

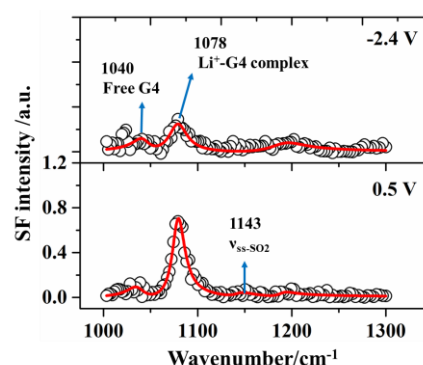


Fig.3 SFG spectra in [Li(G4)₈][TFSA]

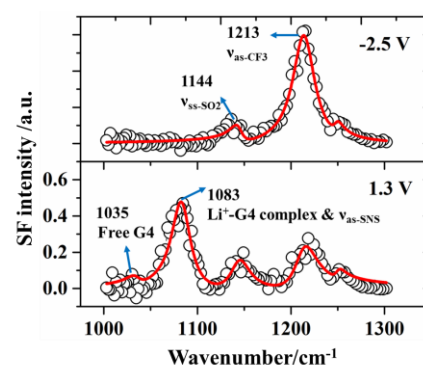


Fig.4 SFG spectra in [Li(G4)₁][TFSA]

1P050

和周波発生分光によるTHFおよびアセトン包接氷表面の分子構造

埼玉大院理工

○山本康太, 野嶋優妃, 山口祥一

SFG Spectroscopic Study of THF and Acetone Clathrate Hydrate Surfaces

○Kouta Yamamoto, Yuki Nojima, Shoichi Yamaguchi

*Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,
Saitama University, Japan*

【Abstract】

Clathrate hydrates are crystalline solids consisting of organic or gas molecules trapped inside "cages" of hydrogen-bonded water molecules, for which the most well-known example is methane clathrate. The bulk structures of various clathrate hydrates have been elucidated by a number of experiments. It is known that clathrate hydrates form by combining several kinds of polyhedral-cage structure [1]. Dielectric constants and heat capacities [2], adhesion force between hydrate particles [3], and mechanisms of crystal growth by a theoretical calculation [4] have also been reported, but still little is known about their surface structures. In the present study, we prepared a clathrate hydrate consisting of tetrahydrofuran (THF) or acetone and H₂O by freezing an aqueous THF or acetone solution under ambient pressure, and carried out surface-selective vibrational sum frequency generation spectroscopy of the THF or acetone clathrate hydrate in the CH and OH stretch regions.

【序】

包接氷とは、水分子が水素結合することによって形成されたかご状構造の内部に、ゲスト分子と呼ばれる有機分子やガス分子などが取り込まれてできる結晶であり、その最もよく知られている例はメタンハイドレートである。これまでに様々な実験によって種々のゲスト分子を取り込んだ包接氷のバルクの結晶構造が解明されており、数種類の多面体のかご状構造を組み合わせることで包接氷が形成されることがわかっている [1]。誘電率や熱容量 [2]、包接氷粒子間の付着強度 [3] などの物性、理論計算による結晶の成長メカニズム [4] など多くの研究がなされてきたが、表面の構造は未だに明らかにされていない。今回我々は、THF やアセトン水溶液を大気圧下で凍らせることで THF およびアセトン包接氷を作製し、その表面の CH と OH 伸縮振動のスペクトルを和周波発生分光法によって測定した。

【実験方法】

まず、THF もしくはアセトンと超純水を混合し、THF (もしくはアセトン) : H₂O がモル比で 1 : 16 の水溶液を調製した。これらの水溶液に Griggs-Coles 法 [5] を適用して包接氷を作製した。得られた包接氷を適当な大きさに切り出し、入射光を反射させる面をマイクロトームで研磨した。デュワー瓶中に置いたサンプルホルダーに研磨した包接氷を置き、液体窒素によって冷却した。

冷却したデュワー瓶に、中心に穴の開いたプラスチック製の蓋を被せることで、液体窒素の蒸発を抑制しつつ、中心の穴から可視光パルス (波長 532 nm, バンド幅 3 cm⁻¹) と波数可変な赤外光パルス (波数 2800 ~ 3800 cm⁻¹, バンド幅 6 cm⁻¹) を包接氷表面に集光して和周波光を発生させた。測定中のサンプルホルダー温度は約 -190 °C ~ -160 °C であった。偏光配置は和周波光, 可視光, 赤外光をそれぞれ S, S, P 偏光と

した. 空気中の水蒸気の赤外吸収を抑制するために実験系を窒素パーージしながら測定を行った. レファレンスは包接氷表面の測定と同様にして z-cut 水晶を常温で測定し, そのスペクトルでサンプルのスペクトルを規格化することで包接氷表面の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルを得た.

【結果・考察】

CH 伸縮振動の領域 ($2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$) と, 水素結合した OH 伸縮振動の領域 ($3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$) で測定した THF 包接氷表面の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトルを Fig. 1 に示す. 今回はサンプルの測定箇所によって 3 通りの異なるスペクトル (a), (b), (c) が得られた. CH 伸縮振動の領域においては, (a), (b), (c) の全てで近い波数の 2 つの弱いバンドがみられた. 水素結合した OH 伸縮振動の領域においては, (a) では 3097 cm^{-1} に, (b) では 3107 cm^{-1} と 3207 cm^{-1} に, (c) では 3097 cm^{-1} , 3207 cm^{-1} , 3266 cm^{-1} に強いバンドがみられた. 3100 cm^{-1} 付近のバンドは, Shultz らが報告した単結晶氷 I_h 表面の $|\chi^{(2)}|^2$ スペクトル [6] の強いピークに対応していると思われる, 実際に (a) のスペクトルは単結晶氷 I_h のそれにかかなり近い. 単結晶氷 I_h の 3200 cm^{-1} 付近の肩のバンドは, THF 包接氷の (b) ではよりはっきりと現れ, (c) では明瞭なピークとなっているとみなすことができる. さらに (c) で 3266 cm^{-1} に観測されたピークは, 単結晶氷 I_h にはみられない, 包接氷表面に特有のバンドだと思われる.

アセトン包接氷については現在測定を行っているところである. 発表では, ゲスト分子の違いによる, スペクトルの変化についても議論する予定である.

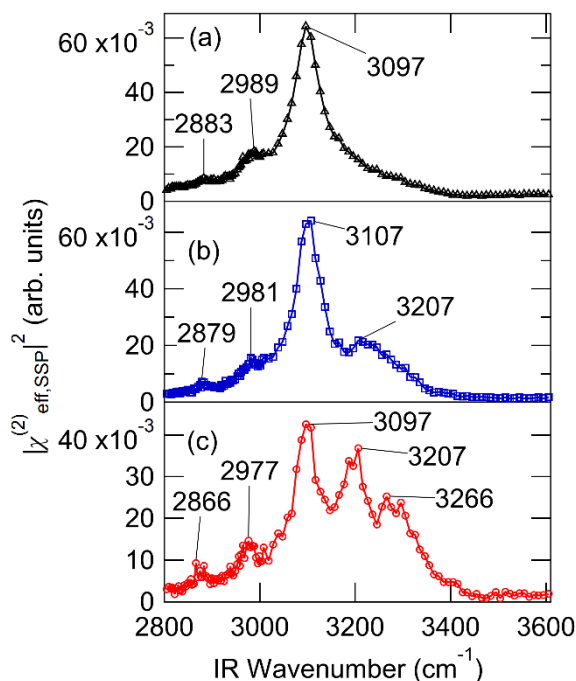


Fig. 1. $|\chi^{(2)}|^2$ spectra of THF clathrate surfaces. Three different spectra (a), (b), (c) were obtained at different focusing points on the sample surfaces. Solid lines just connect each data points represented by open legends.

【参考文献】

- [1] 菅原武, 大垣一成, 化学と教育 **60** (2012) 8.
- [2] O. Yamamuro, *Netsu Sokutei* **16** (1989) 19.
- [3] S. Yang, D. M. Kleehammer, Z. Huo, E. D. Sloan Jr., and K. T. Miller, *J. Colloid Interf. Sci.* **277** (2004) 335.
- [4] T. Yagasaki, M. Matsumoto, and H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 3305.
- [5] D. T. Griggs and N. E. Coles, *SIPRE Report* **11** (1954) 1.
- [6] P. J. Bisson and M. J. Shultz, *J. Phys. Chem. A* **117** (2013) 6116.

ナノケーブルの電子分光・第1原理計算

¹東京農工大院工, ²北里大理

○真田隼登¹, 遊間祐一郎¹, 柳澤響¹, 尾崎弘行¹, 遠藤理¹,
尾池秀章¹, 長谷川真士², 真崎康博²

Electron spectroscopies and the first-principles calculations of nanocables

○Hayato Sanada¹, Yuichiro Asoma¹, Hibiki Yanagisawa¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹,
Hideaki Oike¹, Masashi Hasegawa², Yasuhiro Mazaki²

¹ Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan

² School of Science, Kitasato University, Japan

【Abstract】

Nanocable (NC) is an array of all-trans conjugated chains periodically bridged by alkyl chains. The prototype NC comprising alternately-arranged polydiacetylenes and polyacetylenes is constructed by the polymerization of alkatetrayne molecules physisorbed on a graphite (0001) surface in an ultrahigh vacuum. The ultraviolet photoelectron and metastable atom electron spectra (UPS·MAES) of monomer monolayers exhibit minute features corresponding well to those in the densities of states (DOS) obtained by the first-principles calculations, which is in line with high regularity in molecular arrangement observed by STM and enables us detailed band assignments. Spectral changes by polymerization are interpreted with the DOS, wavefunctions, and energy dispersion relations of NC calculated under periodic boundary conditions and the peculiar electronic structures are revealed. The top of the HOMO band and that of the 2nd HOMO band are distinctly observed in the UPS but not in the MAES because the alkyl chains drawn to the conjugated chains prevent He* from interacting with the π orbitals.

【序】

ナノデバイスの配線材料への利用が検討されている共役ポリマーの電子構造は化学構造のみならず立体構造にも依存するが、現実の試料で主鎖・側鎖の幾何構造を規定することは容易ではない。

われわれは、超高真空下のグラファイト(0001)面に形成した、複数の3重結合を有する鎖状化合物の物理吸着系分子層に重合を誘起することにより、all-trans配座・flat-on配向の共役鎖が架橋アルキル(R)鎖で等間隔に保持された配列であるナノケーブル(NC)の構築を行っている。1,15,17,31-dotriacontatetrayne (DTTY)単分子層(Fig. 1(i))からはポリジアセチレン(PD)とポリアセチレン(PA)が交互に並ぶNC(ii)が生じ、反応前後における各鎖の配列がSTMで確認されている[1]。このNCは、下地を考慮しないことを除けば、実構造に対する計算と電子分光実験を直接比較できる貴重な系である。本研究では、NC生成に際する電子スペクトルの変化を第1原理計算に基づいて解析し、NCの周期構造がもたらす特異な電子構造を検討した。

【実験・計算】

超高真空中で加熱清浄化後210 Kに冷却した高配向熱分解グラファイトの劈開面基板にDTTYを1層分蒸着して単分子層を形成し、ここに重水素ランプの紫外線を照射する前後のHe I (21.22 eV)紫外光電子スペクトル(UPS)とHe* (2³S, 19.82 eV)準安定励起原子電子スペクトル(MAES)を測定した。DTTY分子と2次元周期的境界条件を

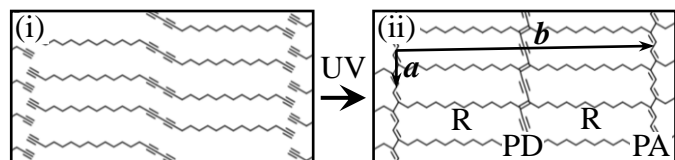


Fig. 1. DTTY monolayer (i) and NC (ii).

課した NC に対して RHF/6-31G レベルで構造最適化後、軌道エネルギー、状態密度 (DOS)、バンド分散、波動関数を算出した。

【結果・考察】

Fig. 2 に DTTY (i) と NC の DOS (ii)、それらの差分 (iii)、NC の共役鎖方向に対するバンド分散 (iv) を示す。Fig. 3 と Fig. 4 は、DTTY 単分子層 (i) と紫外線照射膜の UPS・MAES (ii) およびそれらの差分 (iii) である。DOS (i) の各バンドに対応する明瞭な構造を UPS (i) で見出せることは、グラファイト上の鎖状分子の極薄膜として異例である。MAES (i) においても、著しく強調されたバンド $d \cdot k \cdot m$ (R 鎖の MO に基づき flat-on 配向を意味する) に乗った細かい構造が見られ、 π^\perp バンド $a \cdot b$ とバンド $d \cdot k \cdot m$ 以外識別できなかった過去の単分子層の場合 [2] とは対照をなす。これらは分子配列の高度規則性 [1] に基づくと考えられる。さらに今回の検討では、アセチレンに分布し $C2s$ AO の寄与が大きい MO がアルカンの $C2p$ - $C2s$ 領域間ギャップに相当するエネルギーに DOS バンド 1 を与え、MAES でも検出されることが明らかになった。

Fig. 2(iv) と算出した波動関数を仔細に調べると、 π^\perp バンドに加えて $C2p$ 領域下部~ $C2s$ 領域頂上の σ バンドにも分散の大きなものがある。また、PD の π^\perp 電子系は R 鎖の擬 π 電子系と混合しやすく $\sigma \cdot \pi^\parallel$ 電子系が R 鎖の σ 電子系と混合しにくいに対し、PA では逆の傾向が見られた。 Δ DOS の高 ϵ 端の 2 つ山 M_1 と M_2 は PA π^\perp 性 HOMO バンド頂上と PD π^\perp 性 2nd HOMO バンド頂上による構造で、対応する山が Δ UPS に明瞭に認められる。他の Δ UPS の山や谷も Δ DOS の山や谷に良く対応し、STM で観測された Fig. 1(ii) の周期構造を有する NC の生成が電子構造的にも示される。 Δ MAES は Δ DOS だけでは説明できず、例えば、山 $M_1 \cdot M_2$ が検出されないのは、DTTY 単分子層における 3 重結合の連なりが形成する“盆地”が NC 化で共役鎖の“V 字谷”に変化し、 He^* が π^\perp 軌道に接近できなくなったことを示す。最も安定な擬 π MO・軌道に帰属されるバンド $k \cdot 13$ は NC 化後も著しく強調されているものの強度自体は 3/4 に減少する。今回算出した DOS と波動関数のいずれの変化にもその原因を見出せない。

【参考文献】

[1] 真田ら, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 21pPSB-32 (2017). [2] H. Ozaki et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 1226 (1995).

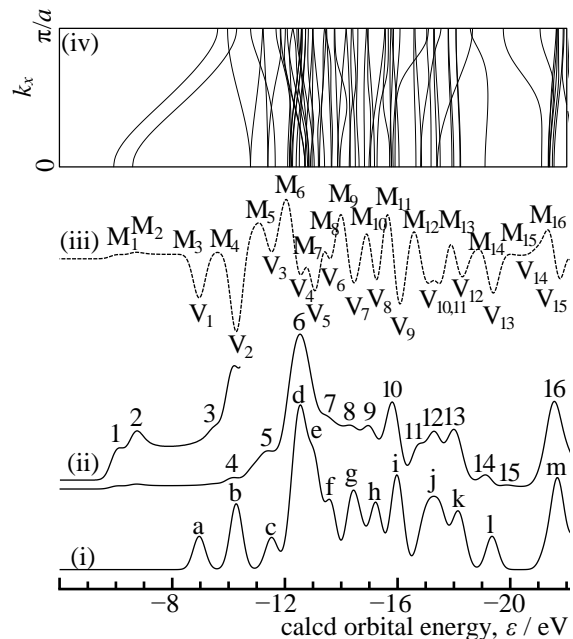


Fig. 2. DOS for a DTTY molecule (i) and infinite NC (ii), difference DOS (ii)-(i) (iii), and energy dispersion relations for NC conjugated chains (iv).

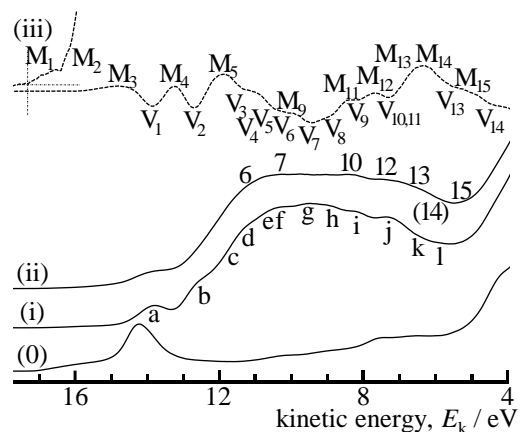


Fig. 3. He I UPS for a graphite substrate (0), a DTTY monolayer prepared on the substrate (i), and the specimen after 12 h of UV irradiation (ii). Difference UPS (ii)-(i) is shown as (iii).

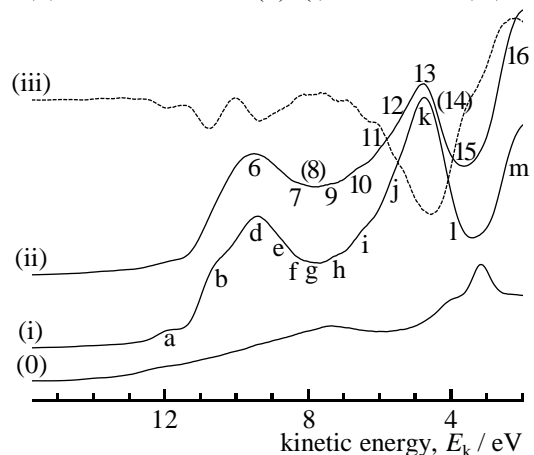


Fig. 4. He* MAES for a graphite substrate (0), a DTTY monolayer prepared on the substrate (i), and the specimen after 12 h of UV irradiation (ii). Difference MAES (ii)-(i) is shown as (iii).

液液界面でのイオン輸送におけるイオンペア形成効果の微視的解明

¹東北大院・理, ²京都大・ESICB

○田原 寛文¹, Wang Lingjian¹, 平野 智倫¹, 小泉 愛¹, 森田 明弘^{1,2}

Microscopic elucidation of ion pair formation effect in ion transfer through liquid-liquid interface

○Hirofumi Tahara¹, Lingjian Wang¹, Tomonori Hirano¹, Ai Koizumi¹, Akihiro Morita^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Ion transfer through water-oil interface is often facilitated by complex formation, which is called facilitated ion transfer (FIT). FIT plays an important role in many fields of chemistry, including chemical sensor, separation and extraction, phase transfer catalysis, biological membrane, etc. The present work investigates microscopic mechanism of FIT by molecular dynamics simulation of Cl^- - tetra butyl ammonium (TBA^+). The MD simulation assigned the present FIT to the TIC/TID mechanism.^[1] The MD also supports the “shuttling mechanism” proposed by Laforge et al.^[2]

【序】 界面のイオン輸送がイオンペア形成によって促進されることを facilitated ion transfer (FIT)と呼ぶ。液液界面における FIT は、化学センサ、分離抽出、相間移動触媒、生体膜などを含む多くの分野で見られる現象であり、界面輸送で大きな役割を果たすと考えられる。Fig 1 に示すように、FIT には4つのメカニズムがあると想定されている^[1]。しかし界面を輸送される分子を選択的に観測することは困難であり、FIT の微視的なメカニズムの理解に対して、分子動力学 (MD) シミュレーションは強力な手法である。本研究では Cl^- - テトラブチルアンモニウム (TBA^+)の系における水/ジクロロメタン界面での FIT を再現し、その輸送機構を分子レベルで解明した。

また、Laforge らはある種の親水性イオンについて、ごく微量の疎水性対イオンが界面輸送を劇的に促進することを報告しており^[2]、界面での局所的なイオンペア形成が界面移動を触媒する”Shuttling mechanism”を提唱している(Fig 2)。^[2] これについても、我々は先と同じ系を用いて検証した。

【方法】 FIT のメカニズムは、その過程に

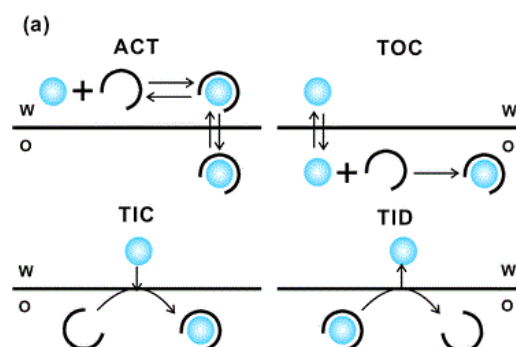


Fig 1.

Four mechanisms of facilitated ion transfer^[1]

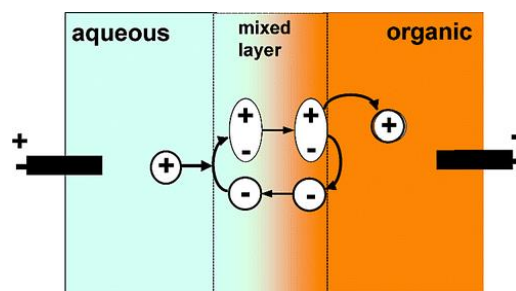


Fig 2.

Scheme of the shuttling mechanism^[2]

伴う自由エネルギー変化に支配されるため、適切な座標を選択して自由エネルギー面を計算することで解析できる。そこで本研究ではこの系を記述する座標として、イオンと液液界面の垂直距離 z およびイオンと配位子の距離 r をとり、レプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いて二次元自由エネルギー面 $G^{(2)}(z, r)$ を計算した。座標の取り方についての詳細は Fig 3 に示す。今回、水 - ジクロロメタン界面での Cl^- イオンの輸送について、テトラブチルアンモニウムカチオン (TBA^+) による FIT を計算した。

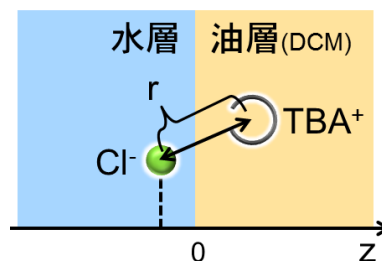


Fig 3. Definition of coordinates z and r .

【結果・考察】 0.2V/nm の電場をかけた $\text{Cl}^- - \text{TBA}^+$ の系について、計算した二次元自由エネルギー面を等高線で示したものを Fig 4 に示す。ここで、 $z=0$ が水相と油相の界面にあたる。また、自由エネルギー面の反応経路を図中に点線で示している。図より、イオンが油相に行くにしたがって自由エネルギーが高くなる様子が見られるが、イオンがペアを形成する場合 ($r=4\text{\AA}$ 程度) には障壁の低い経路が存在することが分かった。すなわち、イオンペアの形成によりイオン輸送が促進されており、FIT を示している。また、この系におけるイオンペアの形成が界面 ($z=0$) 付近で起きていることから、この系の FIT は、Fig. 1 での TIC/TID であると分かる。さらに z が大きいところ、すなわちイオンが十分油相にある状態では、 r が大きくなる方向に安定な経路が存在することが分かった。これは、油相のバルクにまで達したイオンペアは、印加電圧の効果により引き離されることを表している。界面での局所的なイオンペア形成により、輸送の障壁を下げていることが示され、すなわち、”Shuttling mechanism” の存在が確かめられた。

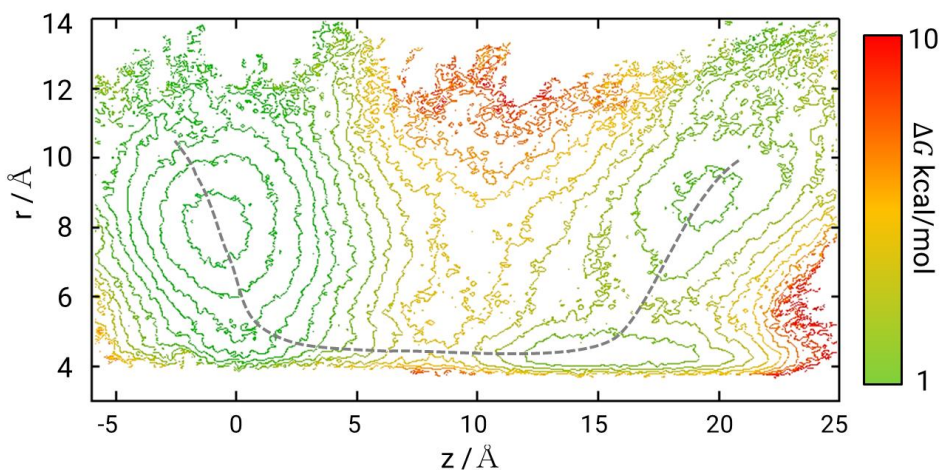


Fig 4.

2-D free energy surface $G^{(2)}(z, r)$ with external field of 0.2 V/nm, where the contour values are shown with 0.66667 kcal/mol interval.

【参考文献】

- [1] Liu, S. et al. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 2236-2253
- [2] Laforge, F. O. et al. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15019-15025

1P053

ヒトインスリンにおける低密度の表面電荷と粒子間反発減少に 起因するアミロイド形成促進

東京理大・薬

○笠井 崇央, 和田 崇, 阪口 知代, 南 賀子, 島田 洋輔, 大塚 裕太, 後藤 了

Elucidation of amyloid formation in human insulin due to reduction of surface charge density and interparticle repulsion

○Takahiro Kasai, Takashi Wada, Tomoyo Sakaguchi, Yoshiko Minami,
Yohsuke Shimada, Yuta Otsuka, Satoru Goto
Fac. Pharm. Sci., Tokyo Univ Sci.

【Abstract】 Insulin is reported to one of the proteins forming amyloid. Amyloid has been observed in patients with type II diabetes and during the course of normal aging, as well as after subcutaneous insulin infusion or repeated injection. Amyloidogenic proteins form amyloid through misfolding, nucleation and nuclear elongation. However, the mechanism of misfolding has not yet been elucidated. Human insulin is solubilized by forming colloidal particles in the blood, but some factor contributes to the formation of amyloid. Therefore, in this study, focusing on the pH and ionic strength related to the dispersion stability of colloidal particles, we investigated the factors forming amyloid by controlling pH and ionic strength. As a result, amyloid was not formed at high pH, but it was remarkably formed at low pH and high ionic strength. This suggests that the surface charge of insulin contributes to amyloid formation.

【序】

ヒトインスリン (HI) は、糖尿病患者等におけるインスリン製剤投与時に、稀にアミロイドを形成するタンパク質である[1]。アミロイドはタンパク質のミスフォールディングによって形成される線維状タンパク質であり、30種類以上の疾患に関連するとされる[2]。HIのアミロイド形成過程において、ミスフォールディング、核形成、伸長を経て形成するが、その凝集機構は未だに解明されていない。HIは血中でコロイド粒子を形成し可溶化しているが、凝集によりアミロイドが形成する。低分子化合物を添加してアミロイド形成を阻害する研究がされている。代表的なアミロイド形成を阻害する低分子化合物として、ターメリックから抽出されるクルクミンやお茶に含有するケルセチン(QCT)[3]、酸化還元剤であるジチオスレイトール(DTT)[4]が挙げられる。本研究では、線維形成に先立ち、粒子間反発と表面電荷によって支配される凝集過程がアミロイド形成に重要であることを見出し、これに対する低分子化合物の影響を測定することで新たな機構の阻害剤の開発を模索する。

【方法】

種々の pH とイオン強度 (J) における HI の凝集実験は、NaCl でイオン強度を調整したクエン酸-リン酸緩衝液を用いて HI 溶液を調製した。低分子化合物の添加実験は、上述の調製に加えて更に QCT 或いは DTT を添加した。45 分間 90°Cにおける

静置及び 30 分間室温での振盪の過程を 3 サイクル行った。励起波長 430 nm でチオフラビン-T (ThT)による蛍光測定を行った。

【結果・考察】

アミロイド特異的に結合し、波長 480 nm で蛍光を発する ThT を用い、種々の pH 及びイオン強度に対する HI の凝集実験を行ったところ、高 pH 下においては蛍光変化がなかったが、低 pH かつ高イオン強度下では蛍光増大が観察された (Fig.1). $pH > pI$ では、アミロイドが形成しなかったが、 $pH \leq pI$ ではイオン強度依存的にアミロイドが形成した。このことより、 pI 前後の pH でアミロイド形成量が全く異なるため、HI の表面電荷の違いがアミロイド形成に寄与すると示唆された。ここで、 $pH \leq pI$ におけるカチオンのイオン半径は、 $pH > pI$ のアニオンのイオン半径よりも大きいと考えられることから、表面電荷密度が小さいカチオンにおいて凝集力が強いことがアミロイド形成促進に寄与したと考えられた。また、イオン強度依存的にアミロイド形成量が増加したことから、DLVO 理論に従い、コロイド粒子間の反発力減少によりアミロイド形成が促進したことが示唆された。

この実験を応用した、QCT 添加時のアミロイド形成量は、QCT 濃度依存的に減少した (Fig. 2)。この結果は、先行論文で報告されたウシインスリンに QCT を添加した際の結果に一致し、アミロイド形成阻害効果を示した [3]。DTT 添加時のアミロイド形成量は、DTT 濃度依存的に減少した (Fig. 3)。この結果は、HI 同様にアミロイドを形成する鶏卵白リゾチームの論文で報告された、DTT 添加によるアミロイド形成抑制の結果 [4] と一致し、再現性が保証された。アミロイド形成阻害するこれらの化合物を用いて構造的要因の探索を行い、アミロイド形成を阻害する必要因子についても報告したいと思う。

【参考文献】

[1] R. Jeremy Woods *et al.* *Journal of Diabetes Science and Technology*. **6**, 2 (2012)
 [2] Jean D. Sipe *et al.* *Journal of Structural Biology*. **130**, 88–98 (2000)
 [3] Wang, J. B. *et al.* *Biochem. Biophys.* **415**, 675–679 (2011),
 [4] Steven S.-S. Wang, *Eur Biophys J.* **39**, 1229–1242 (2010)

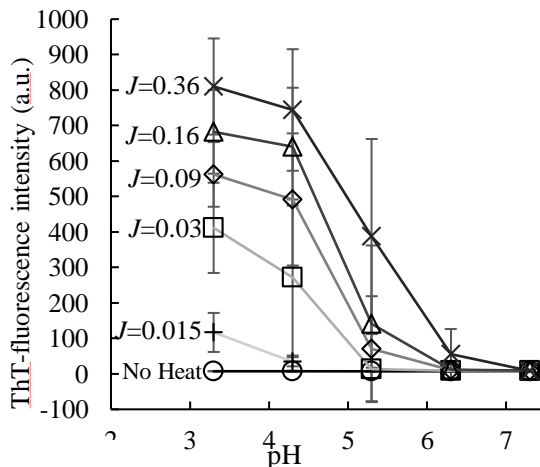


Fig. 1 Amount of amyloid formation relative to pH and J

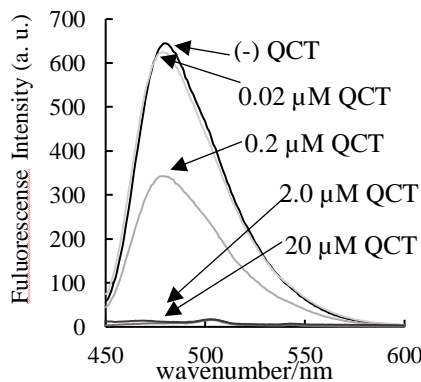


Fig. 2 Amount of amyloid formation by addition of QCT (0.3 mg/mL rHI solution, pH 4.3, J=0.16)

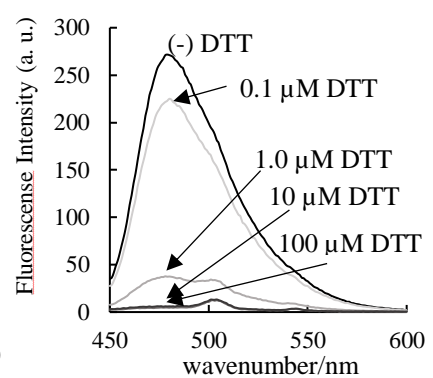


Fig. 3 Amount of amyloid formation by addition of DTT (0.1 mg/mL rHI solution, pH 4.3, J=0.16)

軟X線分光による酸化タングステン表面に吸着した フェニルアラニンの電子状態観測

¹山口大院創成科学, ²山佳ハイテクノロジー, ³兵庫県大高度研
○中尾嘉宏¹, 徳島高^{2, 3}, 新部 正人³, 安達 健太¹, 堀川 裕加¹

The electronic states of phenylalanine adsorbed on WO₃ surface observed by soft X-ray spectroscopy

○Yoshihiro Nakao¹, Takashi Tokushima^{2, 3}, Masahito Niibe³, Kenta Adachi¹, Yuka Horikawa¹
¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, Japan
² SANKA High Technology Co., Ltd., Japan
³ Laboratory of Advanced Science and Technology for Industry, University of Hyogo, Japan

【Abstract】 A tungsten(VI) oxide (WO₃) is the most typical photochromic metal oxide semiconductors. It is known that a color change (colorless → blue) corresponding to the reduction of W⁶⁺ into W⁵⁺ states in WO₃ nanoparticles occurs under UV illumination. It is also known that the photochromism is enhanced when some molecules are adsorbed on the WO₃ nanoparticles. We have performed soft X-ray absorption and emission spectroscopy of phenylalanine adsorbed on WO₃ nanoparticles, which results suggested the electronic states around amino group of phenylalanine is changed before and after the adsorption.

【序】 アミノ酸にはD体/L体と呼ばれる光学異性体が存在する。哺乳類の生体内のタンパク質を構成するアミノ酸は一般的にはL体であるが、体内にごくわずかな遊離型D-アミノ酸が存在することが分かってきた。また、加齢や疾病にともなって生体内のD体アミノ酸量が増加する場合も見いだされ[1]、生体内のD体アミノ酸が疾病のバイオマーカーにもなりうる。現行のアミノ酸の選択的な光学異性体検出は煩雑な前処理や誘導体化が必要であるので、医療現場などでは誘導体化を必要としない簡便な光学異性体分析手法が望まれている。酸化タングステン(WO₃)は紫外線照射により可逆的な色調変化(フォトクロミズム)を示す無機半導体である[2]。水溶液中のWO₃表面上に生体アミノ酸の一種であるフェニルアラニン(Phe)が吸着し、WO₃のフォトクロミズムが増強することがわかっている[3-4]。しかしこの2成分系ではD/L差は発生しない。しかし、PheとWO₃の混合液にβ-シクロデキストリン(CD)を加えた3成分系においては、D-Phe/CD/WO₃よりL-Phe/CD/WO₃の方がフォトクロミズムがより増強する。この現象の説明としてCDに対するPheの包接割合がD体よりL体の方が多く、CDを包接したL-Pheが何らかの理由でWO₃表面により吸着しやすくなっているのではないかと予想しているが、現状では詳しいPheとWO₃の吸着機構は解明されていない。この3成分系を用い、フォトクロミズム増強強度差を目視で確認することによる新規光学異性体分析手法の確立が目指されているが、まずはPheの吸着機構の詳細が明らかになれば、さらなる分析手法改善の指針になると考えている。そこで、軽元素の分析に適した軟X線分光を用いてWO₃表面に吸着したPheの電子状態観測を行った。特に窒素原子はPhe/CD/WO₃の3成分系の中でPheのアミノ基のみに含まれているため、窒素吸収端での分光測定は吸着前後のアミノ基周りの電子状態変化を捉えるのに有効である。

【実験方法】 試料調整は既報の手法に従い、タングステン酸ナトリウム 2 水和物から WO₃ コロイド水溶液を合成した[2]。その後、D/L-Phe/CD/WO₃ (mol 比 0.1:0.001:1, 1:1:1) 3 成分系水溶液と、D/L-Phe/WO₃ (mol 比 0.1:1, 1:1) 2 成分系水溶液を調整し、40 度の乾燥機で水を蒸発させて粉末試料を得た。

実験は兵庫県立大学のニュースバル放射光施設の BL09A[5]で、各試料の窒素 K-edge で軟 X 線吸収・発光分光測定を行った。軟 X 線吸収分光では試料分子の非占有軌道、軟 X 線発光分光では占有軌道の電子状態を観測することができる。

【結果・考察】 Fig. 1 に D/L-Phe, D/L-Phe/CD/WO₃ (mol 比 0.1:0.001:1) の窒素 K-edge での軟 X 線吸収スペクトルを示す。Fig. 1 のピーク A, B, C は Phe に軟 X 線照射を続けることによる分解ピークであることが分かっている[6]。407 eV 付近のブロードなピークは Phe の窒素 1s → $\sigma^*(\text{C-N})$ 遷移に帰属されている[7]。この結果から吸収強度の一番強い 407 eV を励起エネルギーに選んだ。

Fig. 2 に 407 eV 励起により測定した D-Phe, D/L-Phe/CD/WO₃ (mol 比 0.1:0.001:1) の窒素 K-edge の軟 X 線発光スペクトルを示す。395 eV 付近の高エネルギー側の発光ピークが単体と 3 成分系でほとんど形状が変化していないのに対し、388 – 390 eV 付近で D/L-Phe/CD/WO₃ の発光強度が D-Phe と比較して増加していることがわかる。またピーク強度の増加量は L-Phe/CD/WO₃ > D-Phe/CD/WO₃ で吸着量が多い系の方が発光強度が高くなっていることから、このピークは WO₃ 表面に Phe が吸着した際に起こる Phe のアミノ基周りの電子状態変化に起因していると考えられる。

発表では、D/L-Phe/CD/WO₃ の mol 比 1:1:1 や D/L-Phe/WO₃ の 2 成分系についての結果も報告する。

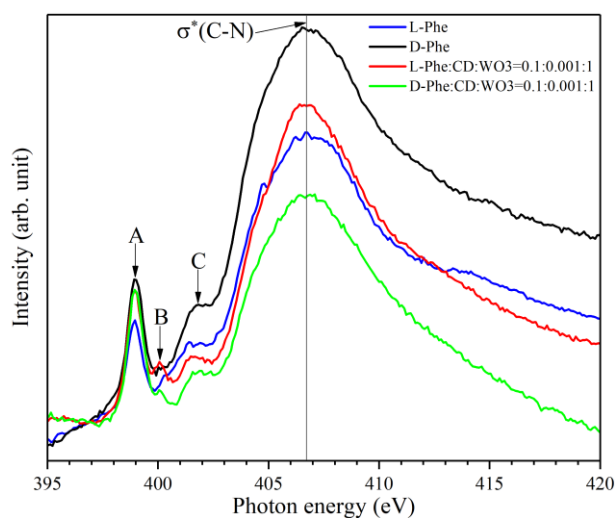


Fig. 1. N K-edge absorption spectra of D/L-Phe and D/L-Phe/CD/WO₃ obtained at NewSUBARU BL09A.

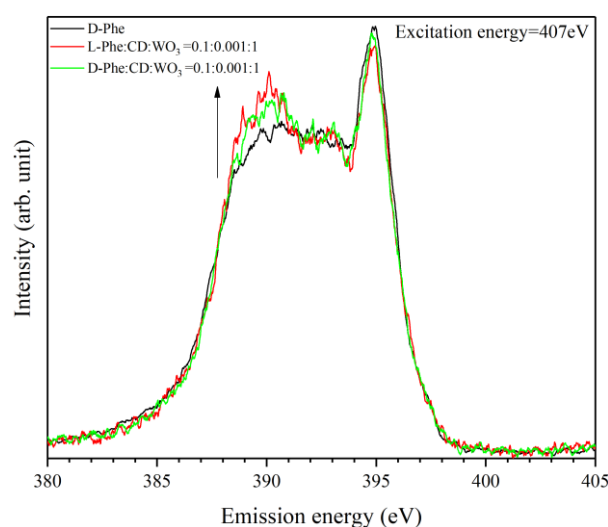


Fig. 2. N K-edge emission spectra of D-Phe and D/L-Phe/CD/WO₃ obtained at NewSUBARU BL09A.

【参考文献】

- [1] K. Imai *et al.*, *YAKUGAKU ZASSHI*, **1997**, 117 (10・11), 637-646.
- [2] Y. He *et al.*, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4039-4045.
- [3] K. Adachi *et al.*, *New J. chem.*, **2012**, 36, 2167-2170.
- [4] K. Adachi *et al.*, *Analyst*, **2013**, 138, 2536-2539.
- [5] M. Niibe, T. Tokushima., *AIP Conf. Proc.*, **2016**, 1741, 030042.
- [6] Y. Zubavichus *et al.*, *J. Phys. Chem., A* **2004**, 108, 4557-4565.
- [7] Y. Zubavichus *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, Vol. 109, No. 32, 6998-7000.

乳酸の電気化学的酸化による選択的ピルビン酸合成

¹九大院理, ²九大WPI-I²CNER

○森本達美¹, 山内美穂^{1,2}

Electrochemical synthesis of pyruvic acid from lactic acid

○Tatsuyoshi Morimoto¹, Miho Yamauchi^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

² WPI-I²CNER, Kyushu University, Japan

【Abstract】 Selective electro-oxidation of lactic acid (LA) is applied for the production of pyruvic acid (PA). Carbon-supported bimetallic Pt_nPd_{100-n} catalysts (Pt_nPd_{100-n}/C, 0 ≤ n ≤ 100) were prepared by a chemical reduction method. XRD, TEM and STEM-EDS measurements revealed that prepared catalysts are consisted of nanoparticles with a uniform diameter, e.g., the diameter of nanoparticles on Pt/C is 2.8 ± 0.7 nm. We conducted cyclic voltammetry (CV) measurements on Pt/C with and without LA. In CV curves, large oxidation current was observed at 656 mV vs. RHE with LA, which indicates that LA is electrochemically oxidized on Pt/C. Chronoamperometry at 650 V vs RHE for 2 hours with LA solution showed that 100% of Faradaic efficiency for PA production on Pt/C is achievable. Interestingly, onset potentials for LA oxidation were lower on Pt₇₅Pd₂₅/C and Pt₅₀Pd₅₀/C compared to that on Pt/C, suggesting that catalytic ability on Pt particles is enhanced by alloying with Pd.

【序】 グルコースの分解によって生成するピルビン酸は、生体内の代謝プロセスにおいて重要な役割を担う物質である。ピルビン酸は、鉄触媒を用いた気相酸化反応あるいはピルビン酸デヒドロゲナーゼを用いた酵素反応によって工業的に製造されている。気相酸化反応では、高温条件によって脱炭酸反応が進行するためピルビン酸の収率が低く、酵素反応では、反応速度が遅く抽出にも時間を要するという問題がある^[1]。最近、電気化学的酸化によりアルコールから直接かつ高選択的にカルボン酸を合成できることが報告された^[2]。ピルビン酸は乳酸の2電子酸化によって生じる物質である。そこで本研究では、乳酸の高選択的な2電子酸化によりピルビン酸を合成することを目的とする。アルコールの電気化学的酸化には貴金属触媒が広く用いられている。本研究では、Pt, Pd, および Pt-Pd ナノ粒子触媒を作製し、触媒上での反応特性を詳細に調べることを目的とする。

【方法 (実験・理論)】 Pt⁴⁺, Pd²⁺のアルコール溶液 (Pt : Pd = n : 100-n, n = 0, 20, 25, 50, 75, 100)に活性炭 (VXC72R) を懸濁させ、NaBH₄ 水溶液を滴下して金属イオンを還元することで Pt-Pd ナノ粒子触媒 (Pt_nPd_{100-n}/C) を作製した。作製した触媒の形状、構造および組成比を透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察 (JEM-2100HC; 200 kV), 粉末 X 線回折 (XRD) 測定 (BRUKER D2 PHASER XE-T Edition; CuKα, λ = 1.5406 Å), 走査透過型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光 (STEM-EDS) によるラインスキャン (JEM-ARM200F; 200 kV), 高周波誘導プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) 測定により詳細に調べた。対極を白金ワイヤー, 参照電極を Ag/AgCl 電極とする 3 電極セルを用いたサイクリックボルタンメトリー (CV) およびクロノアンペロメトリー (CA) により触媒活性の評価を行った。0.2 M 硫酸ナトリウム水溶液をブランク溶液, 30 mM 乳酸と 0.2 M 硫酸ナトリウムの混合水溶液を反応溶液とし, ブランク溶液の pH 値は反応溶液と同様の pH 3.0 に硫酸を用いて調節した。セルを Princeton

Applied Research 社製 VersaSTAT 4 に接続し-100 mV vs RHE—1000 mV vs RHE の範囲で、70 °Cにおいて 10 mV s⁻¹のスキャンレートで電位を掃引した。3サイクル掃引し、第2サイクルにおける負から正への掃引時の電流密度の変化から、各組成比の触媒を用いた際の反応開始電位を算出した。CAは70 °Cに設定し、CV測定時と同じポテンシオスタットを用いて500 mV vs RHE, 550 mV vs RHE, 650 mV vs RHEの各電位で2 h反応を行った。SHIMADZU High Performance Liquid Chromatograph Prominenceを用いた高機能液体クロマトグラフィー (HPLC) により反応生成物を定量した。また、測定にはバッファーとして50 mM 過塩素酸水溶液を用いた。

【結果・考察】

TEMの結果から、Pt_nPd_{100-n}/C上には、直径3 nm程度のナノ粒子が活性炭上に均一に分散していることがわかった。また、ICP-AESの結果から仕込み比と同様の組成をもつナノ粒子が生成していることが明らかとなった。作製した触媒のXRDパターン (Fig. 1.)は、fcc構造を持つ金属相に帰属されるが、Rietveld解析により算出されたナノ粒子の格子定数は、バルク金属の格子定数の単なる算術平均とは異なることから、Pt_nPd_{100-n}/Cは特異的な固溶状態にあることが示唆された。STEM-EDSを用いたラインスキャン測定から、PtおよびPdの分布強度が同じ形で確認されたことから、よく混ざった合金が得られたと考えられる。

乳酸を導入して測定したPt/C上のCV曲線には、656 mV vs RHE (70 °C) にブランク測定ではみられなかった乳酸の酸化に帰属されるピークが確認された (Fig. 2. (a)). Fig. 2. (a)が示すように、Pt/C上ではピーク電位以上で、酸化電流が低減したため、活性が低下することがわかった。これはアルコールのC-C結合が開裂することで生じるCOなどの吸着物質により、Pt触媒表面が被毒され活性点数が減少するためであると考えられる。また、CAの結果から乳酸の電気化学的酸化によりピルビン酸が選択率100%で生成することが初めて明らかとなった。一方、Pt_nPd_{100-n}/Cを用いたCV曲線から、酸化開始電位が組成によって変化し、Pt₈₀Pd₂₀/C、Pt₇₅Pd₂₅/C、Pt₅₀Pd₅₀/Cにおける反応開始電位は、Pt/C上での反応開始電位に比べて低い値を示した。Fig. 2. (b)には、最も酸化開始電位が低い値を示したPt₇₅Pd₂₅/CにおけるCV曲線を示した。Pt/Cにおける酸化開始電位は525 mV vs RHEであったのに対し、Pt₇₅Pd₂₅/Cを用いた場合では499 mV vs RHEと本研究で用いたすべての触媒の中で最も低い値を示した。以上の結果から、Pdとの合金化により、電気化学的乳酸酸化に対するPtナノ粒子の活性向上が可能であることが明らかとなった。

【参考文献】

- [1] S.Lomate et al. *J. MOL. CATAL. A.*, **377**, 123-128 (2013).
 [2] T.Matsumoto et al., *Sci. Rep.*, **4**, 5620 (2014).

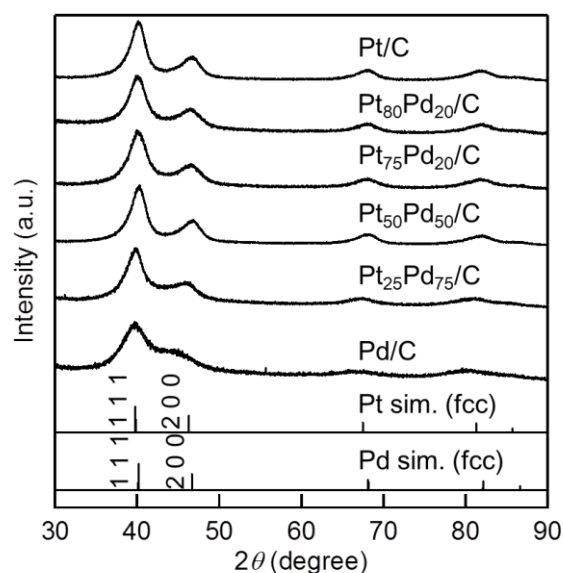


Fig. 1. XRD patterns of Pt_nPd_{100-n}/C.

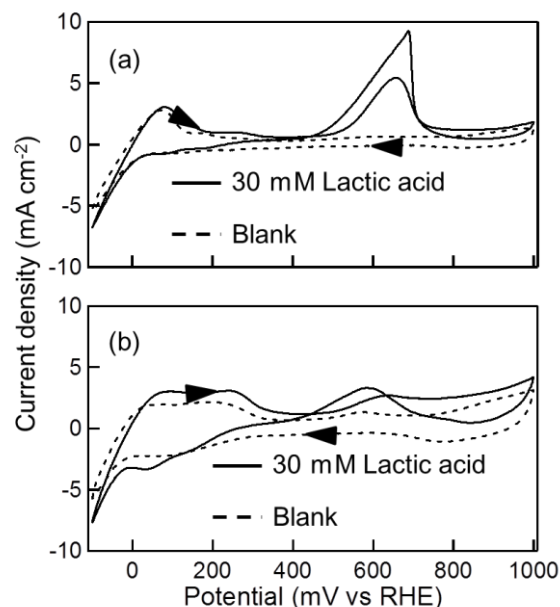


Fig. 2. CV curves measured on (a) Pt/C (b) Pt₇₅Pd₂₅/C.

単層グラフェン被覆金属への分子修飾

¹北大院地球環境, ²北大院環境科学, ³原研
○八木一三^{1,2}, 鶴飼里菜², 丹野 駿², 加藤 優^{1,2}, 保田 諭³, 田村和久³

Molecular Modification at Monolayer Graphene on Metals

○Ichizo Yagi^{1,2}, Rina Tsurugai², Shun Tanno², Masaru Kato^{1,2}, Satoshi Yasuda³, Kazuhisa Tamura³

¹ Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Japan

² Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Japan

³ Japan Atomic Energy Agency, Japan

【Abstract】 Graphene has been well investigated for the applications as catalysts and electrode materials because of its mechanical strength and electric conductivity. We have investigated chemical modification of monolayer graphene on gold surfaces grown with chemical vapor deposition (CVD). Molecular modification can expand the application of graphene to various field if the molecular coverage and terminal chemical groups can be well controlled to establish desired functional surfaces. In the present study, chemical modification of monolayer graphene on various metals, such as Cu, Pt, Ni and Au, grown by CVD were compared from the aspect of the substrate dependence for electrochemical modification. In addition, the influence of substrate metals on the transferred graphene were also investigated.

【緒言】 グラフェンは優れた機械的強度や電気伝導性を持ち、触媒や電極材料など様々な分野で利用されている。従来、化学気相成長（CVD）により銅やニッケル表面に成長させたグラフェンをシリコンウェハーや酸化物基板上に転写し、その表面に化学的・電気化学的手法による分子修飾が行われてきた。最近では、様々な金属基板上にグラフェンを CVD 成膜し、分子修飾させる研究も数多く報告されている。当研究室では、Au 単結晶および多結晶表面に単層グラフェンを成膜し、グラフェン表面に電気化学的修飾させ、その分子密度を高める手法について研究に取り組んできた。グラフェン表面に修飾する分子の被覆率と種類を制御できれば、表面に機能を賦与するだけでなく、単層グラフェンの電気伝導性も制御できる可能性がある。また、他の金属基板上のグラフェンにおける分子修飾が実現できれば、さらなる応用の展開が期待される。さらには CVD 成膜したグラフェンと、金属表面に転写したグラフェンに違いがあるのか否かも興味深い。

本研究では、Au だけでなく Ni や Cu, Pt を基板として異なる金属基板上にグラフェンを成膜し、そのグラフェン表面上に電気化学的手法によるアリアル分子を修飾した。種々の分光法により分子修飾前後の表面を評価することで、グラフェンへの分子修飾に対する基板金属の影響を検討した。また、金属基板上におけるグラフェン転写とその表面分子修飾も検討した。

【方法 (実験・理論)】 Au 単結晶・多結晶ならびに Ni や Cu 箔, Pt 箔を基板とし、CVD 法により単層もしくは数層のグラフェンを成膜した[1]。グラフェン表面への分

子修飾は次の手順で行った. 3-(4-aminophenyl)propionic acid を含む 100 mM 塩酸, 100 mM Bu_4NBF_4 , $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=4:1$ vol. 溶液を氷冷し, 暗所かつアルゴン雰囲気下で 0.1 M NaNO_2 溶液を加え, ジアゾニウムカチオンを生成させた. 電位速度 20 mV s^{-1} でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い, グラフェン上へアリアル基を修飾した[2]. 分子修飾後の試料の評価には, ラマン分光測定を実施した. また, Au(111)単結晶基板上のグラフェンについては, 表面 X 線散乱 (SXS) 測定を SPring-8 BL14B1 にて行い, 面内回折および結晶トランケーションロッド (CTR) 曲線を得た.

【結果・考察】 Au および Cu 基板上に成膜したグラフェンの分子修飾前後におけるラマンスペクトルを Fig. 1 に示す. アリアル分子修飾前のラマンスペクトルでは, 1600 cm^{-1} 付近に G バンド, 2700 cm^{-1} 付近に 2D バンドが観測された. いずれのバンドも炭素原子の sp^2 結合ネットワークに由来するピークであり, その強度比と線幅から単層グラフェンであることがわかる. 分子修飾後のラマンスペクトルでは, 1330 cm^{-1} 付近に D バンドのピークが観測された. D バンドは sp^2 結合ネットワークの欠陥に由来するが, 今回に関しては分子修飾によりアリアル分子と結合した炭素が sp^3 結合に変化した結果を反映していると考えられる[3,4]. 分子修飾後のラマンスペクトルより, 修飾の度合いを示す値として用いられる D バンドおよび G バンドの比 (I_D/I_G) を算出したところ Au 基板では 1.73, Cu 基板では 1.18 となった. これらの結果から, グラフェンへの分子修飾に成功したと考えられる一方, 分子修飾率に対してはグラフェン直下の基板金属が影響している可能性が示唆された.

Ni 箔を基板としてグラフェンを成膜した試料では, 多層グラフェンの成長が進み, 単層グラフェンが形成できなかった. したがって, 現時点では Ni 箔に転写したグラフェンへの分子修飾を検討しており, それに加えて Au, Cu, Pt など単層グラフェンが成膜可能な基板でも, 転写グラフェンと CVD グラフェンへの分子修飾を比較する予定である.

一方, 単層グラフェンへの分子修飾が逆に基板表面に及ぼす影響を評価するため, Au(111)単結晶表面に単層グラフェンを成膜した試料について分子修飾前後での SXS 測定を行ったところ, 面内回折と CTR プロファイルの両方でそれぞれ大きな差異が観測された. 詳細については当日報告する.

【参考文献】

- [1] S. Yasuda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3403 (2015)
- [2] T. Breton, et al., *Langmuir* **24**, 8711 (2008).
- [3] M. Lillethrup et al., *Small* **10**, 922(2014).
- [4] P. Huang et al., *Acc. Chem. Res.* **46**, 43(2013).

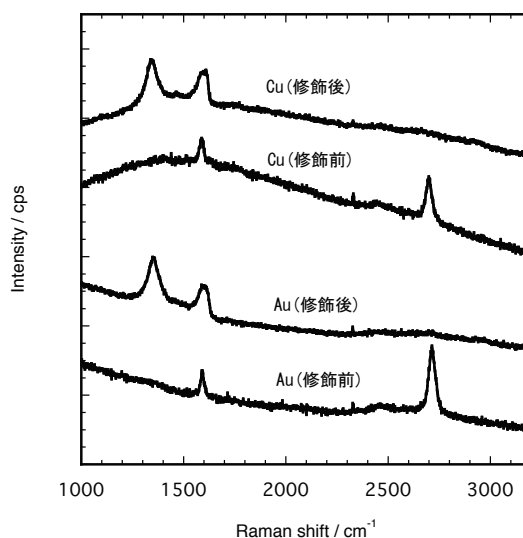


Fig. 1. Raman spectra of monolayer graphene on Cu and Au before and after electrochemical molecular modification. Exc. freq. = 532 nm.

固体CH₃OHへの真空紫外光照射によるCOの脱離

¹九大院理・総理工

○薮下彰啓¹, 大橋一貴¹, 原田明¹

Desorption dynamics of CO from VUV-irradiated methanol ice

○Akihiro Yabushita¹, Kazutaka Ohashi¹, Akira Harata¹

¹Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Japan

【Abstract】 The translational energies for photodesorbed CO ($v=0$) from CH₃OH ice have been measured at 157 nm to investigate photodesorption dynamics of CO ($v=0$) at the temperature of 8, 50 and 80 K. The reproduced time-of-flight (TOF) spectrum of CO ($v=0$) from amorphous CH₃OH ice at 80 K was composed of three different Maxwell-Boltzmann distributions. The TOF spectra at 8, 50 and 80 K were composed of a component (B), components (A) and (B) and components (A), (B) and (C) respectively. These components were described by a fast component (A) with $T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, a middle component (B) with $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K and a slow component (C) with $T_{\text{trans}} = 90 \pm 30$ K. To reveal the origin of these components, photoproducts on CH₃OH ice were monitored by using Fourier transform reflection absorption infrared spectroscopy (FT-RAIRS). Based on the TOF spectra and RAIR spectra, it is probable that CO ($v=0$) was not directly from the photodissociation of CH₃OH, and presumably components (A) and (B) were produced from HCO and a component (C) was from CO₂, HCO and/or H₂CO.

【序】 星間分子雲内に存在している氷星間塵は、表面を主に H₂O で覆われており、その他にも様々な分子が存在している。この氷星間塵に Lyman- α 線が照射されると光化学反応が進行する。固体 CH₃OH は分子雲などで多く存在していることが確認されている。また近年気体のメタノール分子が原始惑星系円盤で発見されている[1]。メタノールは宇宙空間で複雑な有機分子が生成される上で出発分子となりうる重要な物質である。そのため固体メタノールの表面での光化学反応過程や光脱離についていくつか研究がなされている[2][3]。光脱離する分子には CO も含まれている。観測においても熱脱離が起こらない低温領域でも気相に CO が存在していることが報告されている[4]。しかしながら室内実験において固体 CH₃OH からどのような過程を経て CO が気相へ脱離されるのかは明らかになっていない。そこで本研究では、固体 CH₃OH に真空紫外レーザーを照射し、気相へと光脱離する CO の生成源の解明を試みた。

【方法 (実験・理論)】

超高真空チャンバー(1×10^{-7} Pa 程度)中央に設置した白金基板を 8 K まで冷却させ、その表面に気体の CH₃OH を蒸着させて、固体 CH₃OH の薄膜を作成した。そこに 157 nm (7.9 eV) のエキシマレーザーのパルス光を照射して、固体 CH₃OH から CO を分解・脱離させた。Nd:YAG レーザー励起した色素レーザーで気相へと脱離した振動基底状態の CO($v=0$)を共鳴多光子イオン化(REMPI: Resonance-enhanced multiphoton ionization)し、飛行時間型の質量分析計で測定した。得られた CO($v=0$)の飛行時間スペクトルに対して、Maxwell-Boltzmann(M-B)分布を仮定してフィッティングを行うこと

で平均並進エネルギーを見積もった。さらに分子雲の温度領域である 50 K と 80 K でも同様の実験を行った。固体 CH₃OH の構造や光照射生成物は赤外反射吸収分光法を用いて測定した。

【結果・考察】

8 K での固体 CH₃OH から得られた CO($v=0$)の飛行時間スペクトルを Fig. 1 に示す。横軸は基板からイオン化点までの距離(3 mm)の飛行時間、縦軸は CO($v=0$)の信号強度を示している。平均並進温度 $T_{\text{trans}} = 475$ K の M-B 分布でフィッティングできた。このことは脱離過程が 1 つ存在することを示唆している。CO($v=0$)が直接に固体 CH₃OH の光分解から生成したのか、それとも 2 次生成物から生成したのかを確認するため、エキシマレーザーと色素レーザーの時間差(遅延時間)を信号強度のピーク値である 6 μs で固定し、エキシマレーザーを照射しつつ CO($v=0$)信号強度を測定した。照射開始時より CO($v=0$)の信号強度が徐々に増加することが確認されたことから、8 K において CO($v=0$)は 2 次生成物から生成したと考えられる。この 2 次生成物の同定のため、エキシマレーザー照射前後の赤外吸収スペクトルを測定した。いくつかの 2 次生成物が測定されたが、そのうち光照射によって直接気相へ CO($v=0$)を放出する可能性のある CO, CO₂, H₂CO に対して、それらの存在量に対応する吸収ピークを積分した値と CO($v=0$)信号強度の関係を調べたところ、全ての分子において CO($v=0$)信号強度との間に正の相関が見られた。そこでそれぞれの分子を固体 CH₃OH 表面上へ蒸着させ、エキシマレーザー照射し、脱離する CO($v=0$)の飛行時間スペクトルを同様に計測した。その結果、H₂CO と H₂O を同時に蒸着させた場合に、1 成分でありかつ Fig. 1 で得られた並進温度に近い値が得られた。同じ実験条件下では、H₂CO のみでは信号が得られなかったことから、8 K での脱離 CO($v=0$)は、H₂O の光分解によって生成した OH と H₂CO が反応して生成した HCO の光分解に由来すると考えられる。CH₃OH も 157 nm 光分解によって OH を生成する。50 K と 80 K でも同様の実験を行った結果、50 K では CO($v=0$)の飛行時間スペクトルは 2 成分($T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K)、80 K では 3 成分($T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K, $T_{\text{trans}} = 90 \pm 30$ K)で構成されていた。50 K と 80 K についても上記と同様の実験を行い、50 K では 2 成分とも HCO、80 K では並進温度の高い 2 成分は HCO であり、最も並進温度の遅い成分は CO₂, HCO, H₂CO のどれかもしくは全ての光分解により生成している可能性が示唆された。

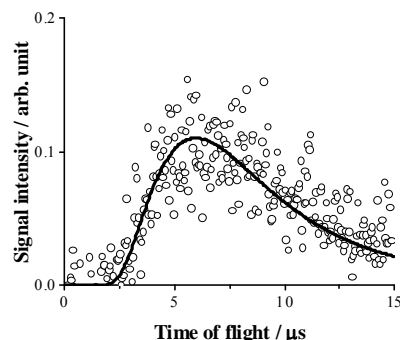


Fig. 1. Time-of-flight spectra of CO [$B^1\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^1\Sigma^+(v''=0)$] following 157 nm photoirradiation of amorphous solid methanol at 8 K. The solid curve is fit to the data derived with $T_{\text{trans}} = 475$ K.

照射しつつ CO($v=0$)信号強度を測定した。照射開始時より CO($v=0$)の信号強度が徐々に増加することが確認されたことから、8 K において CO($v=0$)は 2 次生成物から生成したと考えられる。この 2 次生成物の同定のため、エキシマレーザー照射前後の赤外吸収スペクトルを測定した。いくつかの 2 次生成物が測定されたが、そのうち光照射によって直接気相へ CO($v=0$)を放出する可能性のある CO, CO₂, H₂CO に対して、それらの存在量に対応する吸収ピークを積分した値と CO($v=0$)信号強度の関係を調べたところ、全ての分子において CO($v=0$)信号強度との間に正の相関が見られた。そこでそれぞれの分子を固体 CH₃OH 表面上へ蒸着させ、エキシマレーザー照射し、脱離する CO($v=0$)の飛行時間スペクトルを同様に計測した。その結果、H₂CO と H₂O を同時に蒸着させた場合に、1 成分でありかつ Fig. 1 で得られた並進温度に近い値が得られた。同じ実験条件下では、H₂CO のみでは信号が得られなかったことから、8 K での脱離 CO($v=0$)は、H₂O の光分解によって生成した OH と H₂CO が反応して生成した HCO の光分解に由来すると考えられる。CH₃OH も 157 nm 光分解によって OH を生成する。50 K と 80 K でも同様の実験を行った結果、50 K では CO($v=0$)の飛行時間スペクトルは 2 成分($T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K)、80 K では 3 成分($T_{\text{trans}} = 1250 \pm 250$ K, $T_{\text{trans}} = 450 \pm 50$ K, $T_{\text{trans}} = 90 \pm 30$ K)で構成されていた。50 K と 80 K についても上記と同様の実験を行い、50 K では 2 成分とも HCO、80 K では並進温度の高い 2 成分は HCO であり、最も並進温度の遅い成分は CO₂, HCO, H₂CO のどれかもしくは全ての光分解により生成している可能性が示唆された。

【参考文献】

- [1] C. Walsh *et al.* *Astrophys. J. Lett.*, **823**, L10 (2016)
- [2] K. I. Öberg *et al.* *Astron. Astrophys.*, **504**, 891-913 (2009)
- [3] G. A. Cruz-Diaz *et al.* *Astron. Astrophys.*, **592**, A68 (2016)
- [4] E. A. Bergin *et al.* *Astrophys. J.* **570**, L101 (2002)

精密合金クラスターの助触媒利用による水分解活性の向上 —一原子置換効果の解明にむけて—

¹東理大院理, ²首都大院理工

○林瑠衣¹, 藏重亘¹, 若松光祐¹, 岩瀬顕秀¹, 山添誠司², 工藤昭彦¹, 根岸雄一¹

Improvement of water-splitting photocatalytic activity of BaLa₄Ti₄O₁₅ photocatalyst using precise bimetallic cluster as cocatalyst -Toward understanding the one-heteroatom doping-effect-

○Rui Hayashi¹, Wataru Kurashige¹, Kosuke Wakamatsu¹, Akihide Iwase¹, Seiji Yamazoe², Akihiko Kudo¹, Yuichi Negishi¹

¹ Graduate School of Sciences, Tokyo University of Science, Japan

² Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Metropolitan University, Japan

【Abstract】 Water-splitting photocatalysts are expected to solve both environmental and energy problems. Loading of metal nanoparticles onto photocatalysts as cocatalyst is necessary to promote water-splitting photocatalytic reaction effectively. Thiolate-protected gold clusters (Au_n(SR)_m) can be synthesized with atomic precision, thus the usage of these clusters as precursor of cocatalyst enables us to understand how cocatalyst affects photocatalytic activities with atomic resolution. Furthermore, it is possible for these clusters to replace some gold atoms in cluster with different elements while maintaining the number of atoms. It is expected that the use of these alloy clusters as precursor of cocatalyst could clarify the replacement effects of cocatalyst on water-splitting photocatalytic activity with atomic resolution. In this work, we used thiolate-protected Au₂₅(SR)₁₈, Au₂₄Pt(SR)₁₈ and Au₂₄Pd(SR)₁₈ in which one gold atom in Au₂₅(SR)₁₈ was substituted with heteroatom, as precursors of cocatalysts of BaLa₄Ti₄O₁₅, and investigated one-atom replacement-effect of cocatalyst on water-splitting photocatalytic activity. Consequently, we revealed that use of Au₂₄Pt cocatalyst and its chromium oxide coating by SMSI increases water-splitting photocatalytic activity.

【序】 環境問題の解決とエネルギー安定供給の観点から、水素社会の実現が期待されている。水素は、燃料電池等でエネルギーとして使用する段階で CO₂ を発生しない。それゆえ、水素はクリーンエネルギーと考えられているが、現在の一般的な水素の製造方法では、製造段階で CO₂ を排出してしまう。この問題を解決するため、水と太陽光から水素を製造する「水分解光触媒」が注目を集めている^[1]。こうした水分解光触媒を実用化するためには、光触媒母体に加え、反応サイトである助触媒を最適化する必要がある。私たちはこれまでの研究にて、助触媒の前駆体としてチオラート保護金クラスター (Au_n(SR)_m) を用いることで、光触媒上に微細な金クラスター助触媒を精密に担持し、それにより、助触媒と活性の相関を原子精度で明らかにすることに成功した^[2]。一方、Au_n(SR)_m については、クラスター内の金原子を、異なる元素にて、原子数を制御しながら置換することも可能である。これらを助触媒の前駆体として利用し、精密担持することができれば、そうした置換が活性に与える影響についても、原子レベルの精度にて明らかにできると期待される。本研究では、Au₂₅(SR)₁₈、Au₂₄Pt(SR)₁₈ 及び Au₂₄Pd(SR)₁₈ を助触媒の前駆体を用いて、助触媒の組成が水分解活性に与える影響を調査した。その結果、こうした一原子置換効果が明らかになるとともに、それによる活性向上を実現することに成功した。

【実験方法】 まず、疎水性チオラートで保護されたクラスターを既報により合成した後、それらを効率よく光触媒 ($\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) 上に吸着させるために、配位子交換反応を用いて、一部の配位子を親水性配位子に置き換えた。得られたクラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ と水溶液中にて 1 時間攪拌することで、クラスターを $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に吸着させた後、焼成処理によりクラスターを覆う有機配位子を除去し、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上にクラスターを担持させた ($\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$))。これら光触媒の水分解活性を、内部照射型反応管を用いて測定した。また、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 上に酸化クロム膜を光電着させた光触媒^[3-5]を用いて、同様の方法で光触媒を作製し ($\text{Au}_{24}\text{M}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$))、その水分解活性についても評価した。

【結果・考察】 Fig. 1(a)–(c)には、 $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。光触媒上には、前駆体を用いたクラスターと同程度の粒径の粒子が、狭い分布で観測された。このことは前駆体を用いたいずれのクラスターも、殆ど凝集することなく、光触媒上に焼成担持されたことを示している。このようにして作製した光触媒の水分解活性を評価したところ、 Au_{24}Pt 助触媒が担持された光触媒において、活性の向上が観測された (Fig. 2)。このことは Pt 置換は水分解活性を向上させる効果があり、僅か一原子の置換でもその効果は顕著に現れることを示している。我々のこれまでの研究より、SMSI により Au クラスター助触媒上に酸化クロム膜を形成させると、光酸素還元反応が抑制され、水分解活性は大きく向上することが明らかになっている^[3-5]。そこで SMSI を用いて、 Au_{24}Pt 助触媒上に、酸化クロム膜の形成を試みた。Fig. 1(d)には、得られた光触媒の高分解能 (HR)-TEM 写真を示す。Fig. 1(d)において、電子密度の濃い約 1 nm 程度の粒子の周りに、約 1 nm 程度の厚さの電子密度の薄い膜の形成が見取れる。このことは、 Au_{24}Pt 助触媒がアモルファスの酸化クロムによって被覆されていることを示している。このようにして作製した光触媒の活性は、酸化クロムで被覆されていないそれに比べて 20 倍程度向上し、他の光触媒と比較しても、特に高い活性を示すことが分かった (Fig. 3)。これらの結果は Pt による一原子置換と酸化クロム膜形成を組み合わせると、高活性な水分解光触媒の創製できることを示している。我々はさらに、光触媒の水素生成能力や副反応、助触媒中の異原子の位置についても明らかにしたので、発表ではこれらと活性向上の相関についても議論する。

【参考文献】

[1] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009). [2] Y. Negishi, A. Kudo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11214 (2015). [3] **R. Havashi**, Y. Negishi, *et al.*, *The Bulletin of the Nano Science and Technology*, **16**, 25 (2017). [4] **R. Havashi**, Y. Negishi, *et al.*, *C & I Communication*, in press. [5] W. Kurashige, **R. Havashi**, Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13669 (2018).

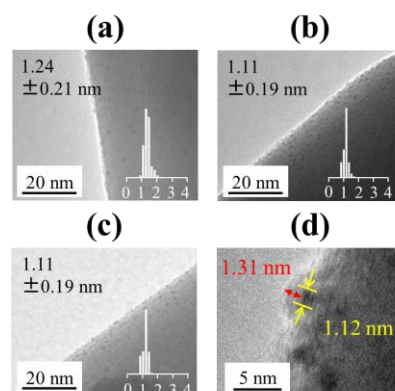


Fig. 1. TEM images of $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au}$ (a), Pt (b), Pd (c)). (d) HR-TEM image of $\text{Au}_{24}\text{Pt}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$.

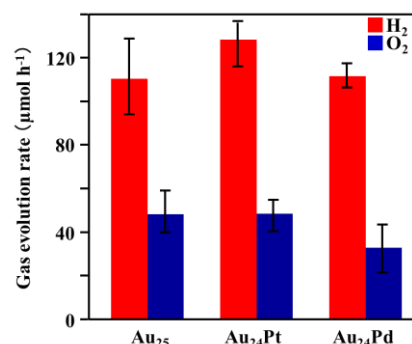


Fig. 2. Comparison of water-splitting photocatalytic activities of $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$).

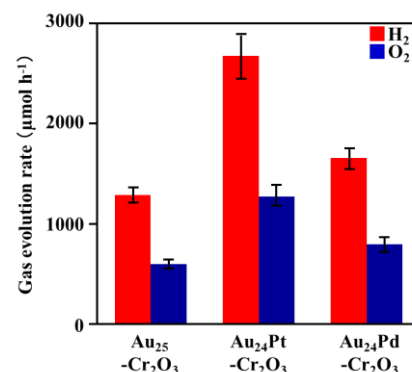


Fig. 3. Comparison of water-splitting photocatalytic activities of $\text{Au}_{24}\text{M}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$).

SEIRASに適した無電解金メッキ膜の作製と構造評価

広島大院・理

○松下 高輔, 加治屋 大介, 齋藤 健一, 灰野 岳晴, 江幡 孝之, 井口 佳哉

Preparation and Structure of Electroless Plating Film of Gold Suitable for SEIRAS

○Kosuke Matsushita, Daisuke Kajiya, Ken-ichi Saitow,
Takeharu Haino, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi
Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan

【Abstract】

Crown ethers (CEs) can include metal ions selectively in solution. We have revealed the inclusion manner and the origin of ion selectivity of CE that are chemically adsorbed on a gold film by Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy (SEIRAS). Previously, we have formed a gold thin film by vacuum deposition. In this study, we employ electroless plating, which is easier than vacuum evaporation method and does not require a special equipment, for forming a gold film. We measure SEIRA spectra of a self-assembled monolayer (SAM) of a thiol derivative of 18-crown-6 (18C6). Furthermore, we measure SEM and AFM images of a gold film forming by vacuum deposition and electroless plating and the SAM on it. We examine a better preparation procedure and structure of electroless plating film of gold suitable for SEIRAS on the basis of the above measurements.

【序】

クラウンエーテル(CE)は溶液中において、金属イオンを選択的に包接し錯形成することが知られている。我々はCEの金属イオン包接構造とイオン選択性の関連性を分光学的知見から明らかにすることを目的とし、表面増強赤外分光(SEIRAS)により研究を行ってきた[1]。また最近はこれを応用して、有機配位子によるランタノイドやアクチノイドの分離を目的とした研究も行っている[2]。これまでは真空蒸着法により金薄膜を形成してきたが、本研究では、真空蒸着法に比べてより簡便で、特別な装置を必要としないことから放射線管理区域での製膜も可能な無電解メッキ法[3]を採用し、金メッキ膜上の K^+ -18-Crown-6 (K^+ -18C6)錯体に対してSEIRASを行った。また、その金メッキ膜と、金メッキ膜上の18C6チオール誘導体の自己組織化単分子膜(SAM)の構造をSEMとAFMにより評価し、真空蒸着膜の場合と比較した。そして、より増強効果が得られる金メッキ膜を作製できる条件を探索した。

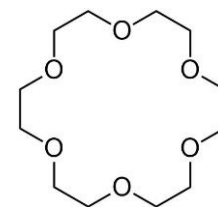


Fig. 1. 18-Crown-6 (18C6)

【方法 (実験・理論)】ATR-SEIRASにはシリコン製直角プリズムを使用した。このプリズム表面をアルミナ粉末で研磨した。次にプリズム表面を流水中で紙ウエスで摩擦し、純水, アセトン, 純水, 純水の順で超音波洗浄した。その後プリズム表面を室温で1分間40% NH_4F 水溶液に浸漬し、洗浄してから50℃で1分間メッキ液に浸漬し

た。メッキ液の組成[2]は Fig. 2 に示した。

そして得られた金メッキ膜を王水で溶解した後、再度同条件でメッキを行った。この手順で作製した金メッキ膜に電位走査した後、金メッキ膜上に 18C6-CH₂-O-(CH₂)₆-SH (Fig.3 参照) DMSO 溶液を添加することで SAM を得た。SEIRA 測定では、KCl 水溶液を CE 修飾した金薄膜上に添加して K⁺·18C6 錯体を形成させ、SEIRA スペクトルを測定した(Fig. 3)。このスペクトルと純水を添加したときのスペクトルの差をとり、K⁺·18C6 錯体の形成に伴う赤外吸収スペクトルの変化を差スペクトルとして得た。SEM と AFM では、シリコンウエハーに作製した金メッキ膜および金メッキ膜上の 18C6-CH₂-O-(CH₂)₆-SH の SAM を観察した。

0.005M NaAuCl ₄
0.05M Na ₂ SO ₄
0.02M Na ₂ S ₂ O ₃
0.01M NH ₄ Cl
0.4M HF
in water

Fig. 2. Composition of plating solution

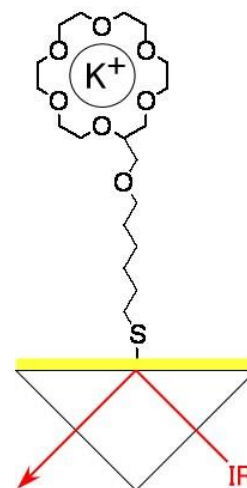


Fig. 3. Scheme of ATR-SEIRA

【結果・考察】

上に示した手順で作製した金メッキ膜を SEIRAS に用いることにより、再現性の高い SEIRA スペクトルを得ることができた。Fig. 4 は、(a) 真空蒸着法と(b) 無電解メッキ法でそれぞれ形成させた金薄膜上の 18C6 チオール誘導体 SAM の SEIRA 差スペクトルである。いずれも ~1100 cm⁻¹ に、18C6 の C-O 伸縮振動が微分形の信号として観測されている。無電解メッキ法で作製した金薄膜の場合は、真空蒸着法の場合と比較して、増強効果は約 1/3 倍であった。現在、より高い増強効果が得られるメッキ条件を探索中である。

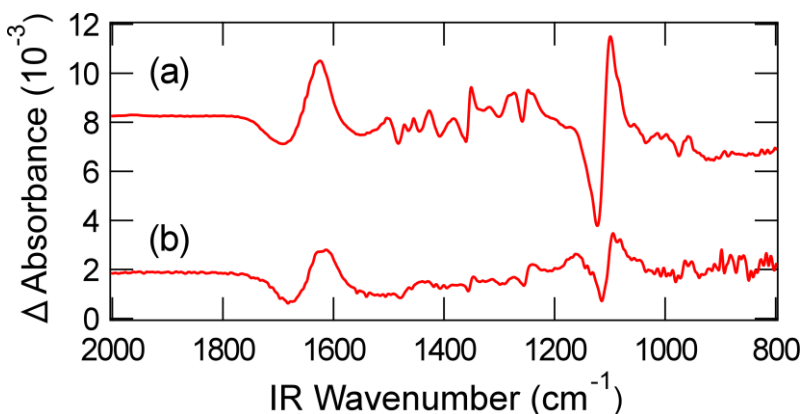


Fig. 4. SEIRA spectra

【参考文献】

- [1] Yoshiya Inokuchi, Takahiro Mizuuchi, Takayuki Ebata, Toshiaki Ikeda, Takeharu Haino, Tetsunari Kimura, Hao Guo, Yuji Furutani, *Chem. Phys. Lett.* **592**, 90 (2014).
- [2] 仙台, 第11回分子科学討論会, 1P050 (2017)
- [3] Taro Uchida, Masatoshi Osawa, *Rev. Plating.* **62**, 93 (2016).

【謝辞】

本研究を進めるにあたって、大澤雅俊 先生(北大名誉教授)と本林健太 先生(名工大助教)に大変お世話になりました。この場を借りて感謝申し上げます。

ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子のラマン分光分析

大阪産業技術研究所

○齊藤大志, 柏木行康, 玉井聡行

Raman Spectroscopic Analysis of Poly(vinylpyrrolidone)-Capped Silver Nanoparticle

○Masashi Saitoh, Yukiyasu Kashiwagi, Toshiyuki Tamai

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, Japan

【Abstract】 The recent growing interest in the applications of metal nanoparticle as scaffold for plasmonic sensing based on the surface enhanced Raman scattering has raised the issue of how the resonance frequency and the intensity of Raman scattering related to the conformation and/or configuration of the molecules adsorbed on the nanoparticle. In this work, the Raman spectroscopic analysis of Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) molecules capping silver nanoparticles (AgNP) is demonstrated. The TEM observation shows the synthesized AgNP is spherical shape with the averaged diameter of 30 nm. From the solubility to water and thermogravimetric analysis strongly suggest the AgNP is capped with PVP. The Raman spectrum of PVP capping AgNP (PVP/Ag) are altered from the normal Raman spectrum of solid PVP. Some peaks of PVP/Ag are shifted from the spectrum of solid PVP and several new peaks are appeared. These spectral changes indicate that the conformation and/or configuration of PVP/Ag is different from the solid PVP.

【序】 金属ナノ構造体に近接する分子は、局在プラズモン共鳴により特異な光学現象を示す。特に、金属ナノ粒子表面に位置する分子の表面増強ラマン散乱は、散乱強度や波数が分子のコンフォメーションに対して敏感に応答することが知られている[1]。一方、金属ナノ粒子の溶媒分散性や熱安定性などの物性は、被覆分子の種類のみならず、そのコンフォメーションや吸着様式に影響されるが、その関係は未解明な部分も多く、関係解明はナノ粒子設計の上で有用な知見となる。本研究では、ポリビニルピロリドンで被覆した水溶性銀ナノ粒子を合成し、そのラマン分光分析を行うことで、ナノ粒子表面におけるポリビニルピロリドン分子のコンフォメーションや吸着様式について検討した。

【実験】

ポリビニルピロリドン被覆銀ナノ粒子 (AgNP) は、既存の方法[2]を参考に合成した。ポリビニルピロリドン (PVP, M.W. 55,000, 1.11 g) をエチレングリコール (EG, 10.0 mL) に溶解し、硝酸銀 (0.34 g) を加えて 120°C で 1 時間攪拌した。その後、室温まで冷却しアセトンで洗浄した。ナノ粒子の分析は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および熱重量分析 (TGA) で行った。ラマン分光分析は、合成した AgNP が水に良好な溶解性を示したことから、AgNP の水分散液を調製し日本分光社製ラマン分光光度計 (レーザー波長: 532 nm, レーザー光強度: 3.2–3.4 mW) を用いて行った。

【結果・考察】

合成した AgNP の TEM 観察の結果を Fig.1 に示す. AgNP は球状で、直径が 20–80 nm とサイズ分散は比較的大きく、平均直径は 30 nm と見積もられた. AgNP 同士が近接した構造が部分的に観測された. これは、NP が被覆分子であるポリビニルピロリドン (PVP) で覆われており、PVP 間の引力的な相互作用によって近接した構造が安定化したためであると考えられる. また、乾燥させた試料の TGA の結果より、金属含有率は 95% と見積もられ、熱重量減少の温度から残りの 5% は有機成分であることが分かった. 水への分散性が比較的良好な点も含め、NP 最表面が PVP で被覆されていることが強く示唆された.

AgNP 表面に存在している PVP(PVP/Ag) の構造や配向を明らかにするため、試料のラマン分光分析を行った. その結果を Fig.2a に示す. PVP 粉末のラマンスペクトル (Fig.2b) との比較から、PVP/Ag は PVP 単独とは異なるスペクトルを示すことが明らかになった. このため、PVP/Ag に特徴的なスペクトル変化を (1) エネルギーシフトしたピーク、(2) 新たに現れたピーク、の 2 種類に分類し解析し、既報の論文[3,4]を参考に各ピークの帰属を試みた.

(1) エネルギーシフトしたピーク

①2850–3000 cm^{-1} : 主鎖とピロリドン環の CH_2 伸縮, C–H 伸縮, ②1600–1650 cm^{-1} : C=O 伸縮, C–N 伸縮, ③1400–1450 cm^{-1} : CH_2 面内変角, ④1200–1300 cm^{-1} : CH_2 面外変角, ⑤900–950 cm^{-1} : ピロリドン環の呼吸振動

(2) 新たに現れたピーク

⑥810 cm^{-1} : ピロリドン環と主鎖の C–C 伸縮, ⑦150, 240, 351 cm^{-1} : Ag–O 伸縮

PVP/Ag におけるラマンスペクトルのエネルギーシフトは、金属表面と PVP との相互作用によって説明できる. 一方、新たに現れたピークは、AgNP の表面増強効果によるものと考えられる. まず、810 cm^{-1} に観測されたピークより、PVP 分子は、ピロリドン環あるいは PVP 主鎖が NP 表面に近接した配向状態で NP を被覆していると考えられる. また、150, 240, 351 cm^{-1} に観測されたピークより、その吸着様式は一様でないことが示唆された.

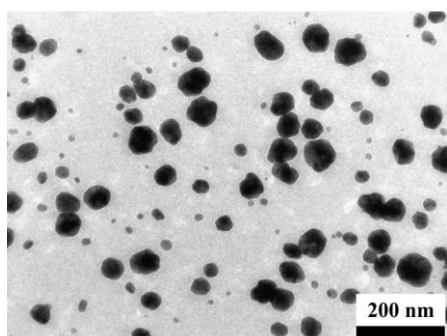


Fig.1 A TEM image of AgNP.

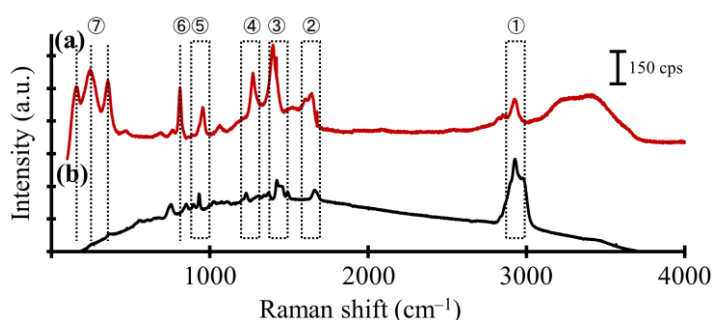


Fig.2 Raman spectra of (a) PVP/Ag and (b) solid PVP.

【参考文献】

- [1] A. Campion and P. Kambhampati *Chem. Soc. Rev.* 27, 241 (1998).
- [2] D. Kim, S. Jeong and J. Moon *Nanotechnology* 17, 4019 (2006).
- [3] Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. Yang, H. Frei and G. A. Somorjai *J. Phys. Chem. B* 110, 23052 (2006).
- [4] Y. Gao, P. Jiang, D. F. Liu, H. J. Yuan, X. Q. Yan, Z. P. Zhou, J. X. Wang, L. Song, L. F. Liu, W. Y. Zhou, G. Wang, C. Y. Wang and S. S. Xie *J. Phys. Chem. B* 108, 12877 (2004).