

2B10

in-situ 高速 AFM による四面体型 Pt ナノ微粒子溶解過程のリアルタイム観測

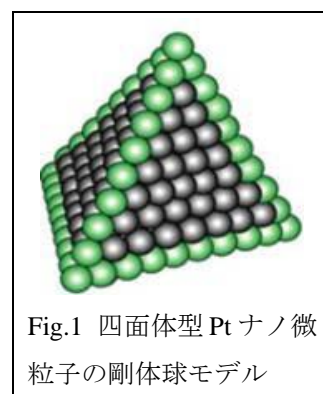
(千葉大院工) 亀山雅由、山田雄太、中村将志、星永宏

Real-time observation of dissolution process of tetrahedral Pt nanoparticle with In-situ high speed atomic force microscopy

(Chiba Univ. Graduate School of Engineering) M. Kameyama, Y. Yamada, M. Nakamura, N. Hoshi

【序】現在、燃料電池自動車の電極触媒には Pt ナノ微粒子が使用されているが、経年使用により Pt ナノ微粒子が高電位となる空気極で溶解し、酸素還元反応の有効表面積が減少・触媒活性が低下してしまう問題がある¹。燃料電池自動車のさらなる普及には Pt ナノ微粒子の耐久性の向上が必要不可欠である。Pt の溶解には酸化皮膜が関係しており、電位変動に伴う Pt 表面での酸化皮膜生成・還元の繰り返しにより Pt の溶解は進行すると考えられている²。また、Pt の酸化皮膜生成開始電位は表面構造に依存するため³、表面構造の規制による微粒子の耐久性の向上が期待されている。

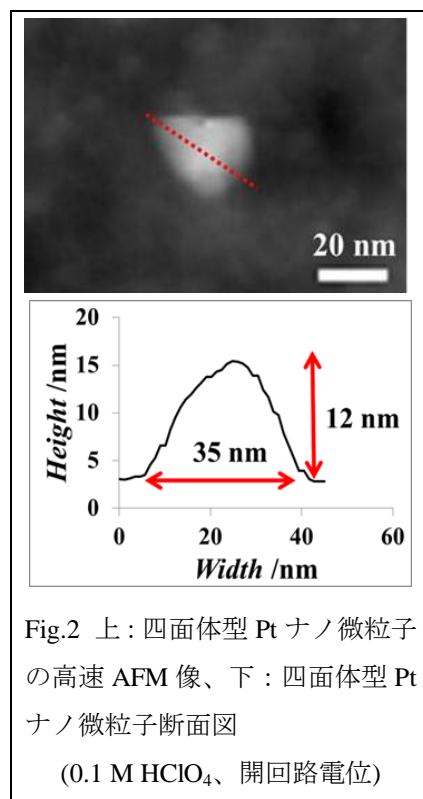
本研究室の過去の研究において高速 AFM を用いて +0.1~1.6 V (RHE) の電位範囲、酸性溶液中での立方体、立方八面体型 Pt ナノ微粒子溶解過程が観測されている⁴。今回は、四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を観測した(Fig.1)。四面体型 Pt ナノ微粒子は Pt 基本指数面の中で酸化皮膜生成開始電位が一番高い Pt(111)面のみで構成されているため高耐久性が期待される。



【実験】四面体型 Pt ナノ微粒子は、ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)を保護剤とし、塩化白金酸イオンを H₂ ガスで還元して作製した^{5,6}。高速 AFM 測定には、生体分子計測研究所製の Nano Live Vision を用いた。電解液は空気飽和した 0.1 M HClO₄ である。+0.1~1.6 V (RHE)の電位範囲を 2.0 V/s の速度で走査しながら、実構造の変化をリアルタイムで観測した。

【結果と考察】TEM 測定により、平均粒径が 9.2±1.3 nm の四面体型 Pt ナノ微粒子が収率 24%で合成されていることを確認した。Fig.2 に電位走査前の四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を示す。断面図の高さは TEM 像と等しいものの、幅が大きい。これは、AFM を用いてカンチレバー先端の曲率半径よりも小さいものを観測する際に、サンプルの幅にカンチレバー先端の直径が重畳される tip convolution effect が原因である⁷。

立方体・立方八面体型では得られたデータに先端曲率半径の補正を行うことにより実際の微粒子の幅を求めることができるが、四面体型では同様の補正は難しい。



よって本実験ではナノ微粒子の高さのみを指標にして、ナノ微粒子の溶解過程を追跡する。

電位走査中の四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を Fig.3 に示す。電位サイクル数が増加するにつれて、四面体型 Pt ナノ微粒子のサイズが小さくなっており、溶解が進行していることが分かる。

電位走査前の高さを1として規格化した構造規制 Pt ナノ微粒子の電位サイクル依存性を過去の研究結果とともに Fig.4 に示す。四面体・立方八面体型 Pt ナノ微粒子の場合、終始緩やかに溶解していくのに対し、立方体型 Pt ナノ微粒子はサイクル数が200回以上になると高さが急激に減少する。構造規制 Pt ナノ微粒子の高さの電位サイクル依存性を比較すると、耐久性は立方体型 < 立方八面体型 ~ 四面体型となる。

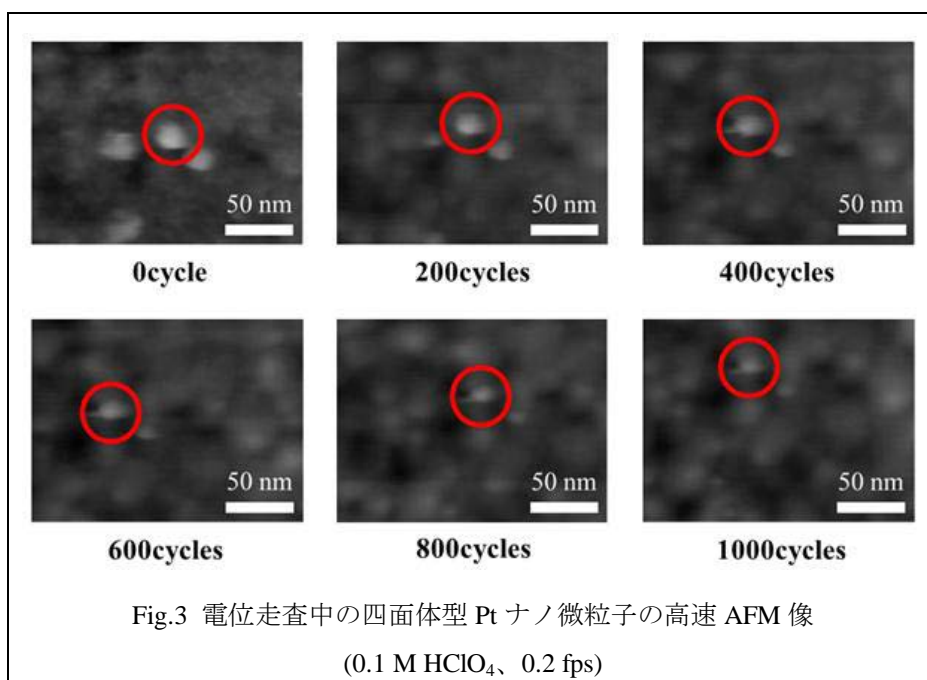


Fig.3 電位走査中の四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像
(0.1 M HClO₄, 0.2 fps)

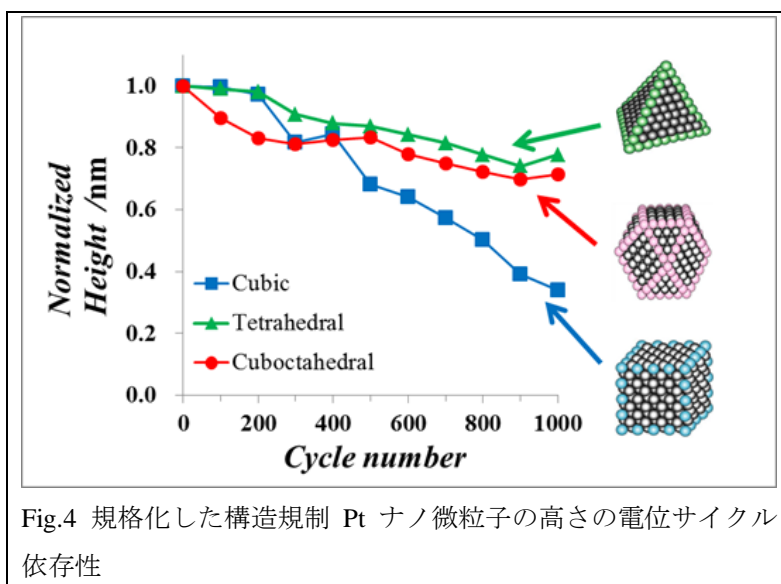


Fig.4 規格化した構造規制 Pt ナノ微粒子の高さの電位サイクル依存性

【謝辞】 本研究は、NEDO・固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術の委託を受けて実施された。

【参考文献】

1. Matumoto, M.; Miyazaki, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. C* 2011, 11, 11163.
2. Yasuda, K.; Taniguchi, A.; Akita, T.; Ioroi, T.; Siroma, Z. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 746.
3. Motoo, S.; Furuya, N. *Ber. Bunsen-Ges, Phys. Chem.* 1987, 91, 457.
4. 星 永宏, 吉田 力, 山田雄太, 中村将志, 第5回分子科学討論会, 2D03. 2011.
5. Teranishi, T.; Kurita, R.; Miyake, M. *J. Inorg. Organometal. Polym.* 2000, 10, 145.
6. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* 1996, 272, 1924.
7. Fujita, D.; Itoh, H.; Ichimura, S.; Kurosawa, T. *Nanotechnology* 2007, 18, 084002.

2B11

Pt(111)表面酸化におけるアルカリ金属カチオンの影響

(千葉大院工¹, 物材機構²) 中村将志¹, 中島陽¹, 星永宏¹, 坂田修身²

Effect of alkali metal cations on the surface oxidation of Pt(111)
(Chiba Univ.¹, NIMS²) M. Nakamura¹, Y. Nakajima¹, N. Hoshi¹, O. Sakata²

[序] Pt 電極は燃料電池触媒などに広く使用されている。Pt は酸化されにくい金属だが、表面に酸化物が形成されると、触媒活性など Pt 独自の性質を大きく失う。Pt 電極の電流電位曲線では、表面酸化に伴う酸化電流が観測され、PtOH, PtO や PtO₂ などが形成される。これらの組成や酸化物生成電位などは表面構造に大きく依存する。酸化状態により電極触媒活性も異なるため、構造規制された表面上での酸化物構造の理解は非常に重要である。測定法が限られているため電極表面上での酸化物種の同定は難しいが、これまでに X 線光電子分光による研究では、複数の酸化物種が確認されている[1]。

Pt 酸化物種の組成や形成過程は、pH や電解質溶液により異なることが知られている。特に特異吸着するイオン種は OH⁻の吸着を妨げることがある。また近年、特異吸着種だけでなく、電極近傍に存在する水和イオン種も電極反応に関与していることがわかった[2,3]。この水和イオン種は、表面または特異吸着イオンと弱い非共有結合性の相互作用をしており、例えば Li⁺や Na⁺の場合には、この相互作用が強く現れ反応物の供給が妨げられる[2]。またアルカリ金属イオンの種類により電流電位曲線が異なるため、水和カチオン種が Pt 酸化物形成にも影響を及ぼしていることが予想される。そこで本研究では、Pt(111)電極上の酸化物形成におけるアルカリ金属カチオンの影響を明らかにするために、赤外分光および X 線回折法により調査した。

[実験方法] X 線回折測定は SPring-8 の BL13XU に設置されている多軸回折計で行った。使用した X 線のエネルギーは 20.0 keV である。測定では表面垂直方向の電子密度を反映する 00 crystal truncation rod (CTR)の電極電位依存性を調べた。赤外分光測定では、BaF₂プリズムを使用した。アルカリ溶液中では、微量の Ba²⁺が溶出する可能性がある。そこで、プリズムの溶解を抑えるため、高分子フィルムでプリズム表面を覆った。スペクトルは電位変調法を利用した SNIFTIRS により測定した。試料にはアニールクエンチにより調整した Pt(111)電極、電解液には Ar 飽和した 0.1 M CsOH および LiOH 水溶液を用いた。なお、電位は全て RHE 基準である。

[結果と考察] Fig. 1 に CsOH および LiOH 溶液中における Pt(111)電極の電流電位曲線を示す。0.6 V 以上で観測される酸化還元電流は、Pt 表面の酸化および酸化物の還元に由来する。アルカリ金属イオンの種類によりピーク電位などが異なっており、カチオン種が Pt 酸化に関与している。赤外分光測定を行なったところ、LiOH 中では、0.8 V 以上において 1130 cm⁻¹

付近に吸着 OH 種の稜動振動モード (Pt-OH の変角振動) が現れた。0.6 V 以下では吸着水の存在が確認されたため、LiOH 中における、0.7 V のピーク I は OH の吸着に起因する。Li⁺ が吸着 OH に強く配位しており、OH 吸着を安定化している。一方 CsOH 中では、吸着 OH に由来する吸収バンドは観測されなかった。このため 0.8 V のピーク I' において吸着 OH を経由せずに PtO が形成すると考えられる。Cs⁺ には、OH の吸着を安定化する作用はない。

詳細な表面構造を明らかにするために、X 線回折測定を行なった。CsOH 中では表面から 3.7 Å に Cs⁺ が外部ヘルムホルツ層を形成していることが明らかとなった。また、1.2 V においては、Fig. 2 に示すように LiOH と CsOH 中で CTR の強度分布が大きく異なる。CsOH 中における $L = 1.2$ や 4.8 での強度減少は、表面ラフネスの増大に起因する。PtO₂ などの形成は、表面構造を不可逆的に荒らすことが知られており[4]、CsOH 中における 1.0 V のピーク II' は、PtO₂ への酸化に帰属できる。

一方 LiOH 中では、1.2 V においても Pt 表面の構造は、1.0 V 以下と大きな変化はない。また、1.1 V 以上で、吸着 OH に由来する 1130 cm⁻¹ のバンドは強度が減少し始めるため、LiOH 中の 1.1 V のピーク II では、吸着 OH の一部が酸化され PtO が形成される。これらの吸着種には Li⁺ が強く配位しており、CsOH 中のような PtO₂ への酸化が抑制されるため、表面の不可逆的な荒れが防止されている。

[参考文献]

- [1] M. Wakisaka, et al. *Langmuir*, **25**, 1897 (2009).
- [2] D. Strmcnik et al. *Nature Chem.*, **1**, 466 (2009).
- [3] M. Nakamura et al. *Phys. Rev. B*, **84**, 165433 (2011).
- [4] M. Matsumoto et al. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11163 (2011).

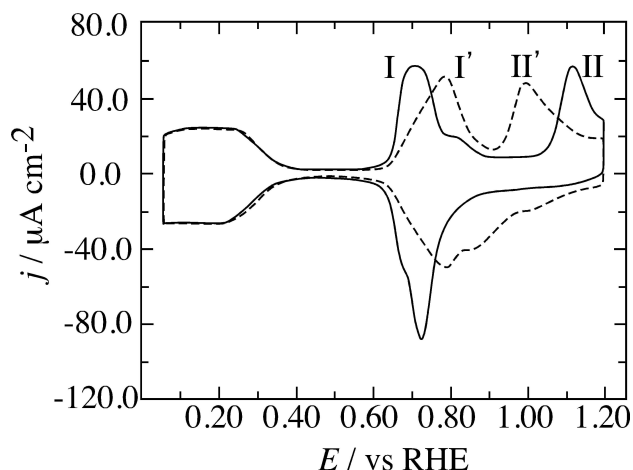


Fig. 1 Pt(111)電極の電流電位曲線
実線 : 0.1 M LiOH, 点線 : 0.1 M CsOH

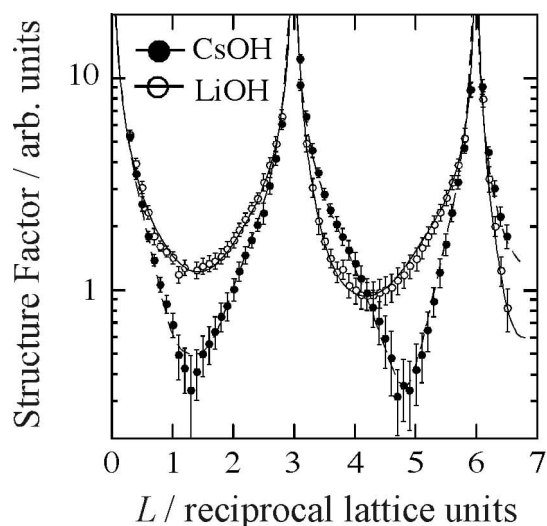


Fig. 2 1.2 V における Pt(111)電極の 00 CTR 強度分布。実線は最適化モデルから計算した構造因子

2B12

表面振動分光法によるナフィオン及びフッ素化自己組織化膜の構造評価

(技術研究組合 FC-Cubic¹, お茶大²) 八木 一三^{1,2}, 猪熊 喜芳¹, 君島 堅一¹, 野津 英男¹

Molecular Structures of Nafion and Perfluorinated Self-Assembled Monolayers by Surface Vibrational Spectroscopies

(FC-Cubic TRA¹, Ochanomizu Univ.²) Ichizo Yagi^{1,2}, Kiyoshi Inokuma¹, Ken'ichi Kimijima¹ and Hideo Notsu¹

【緒言】

固体高分子形燃料電池 (PEFC) の電解質膜として Nafion (Fig. 1) が汎く用いられていることは良く知られているが、実はこのポリマーは触媒層 (多孔質ガス拡散電極) のバインダーとしても利用されている。触媒層内に混練されている Nafion は、触媒粒子 (Pt 担持カーボンブラック:Pt/CB) を覆っており、燃料極での水素酸化反応 (HOR) で放出されたプロトン、電解質膜を経由して、空気極へと輸送し、酸素還元反応 (ORR) に利用する重要な機能も有しており、総じてアイオノマーと呼称されている。従来、触媒表面における Nafion アイオノマーの状態については比較的厚い凝集体が想定されていたが、最近になって、触媒表面を数 nm 程度の極薄膜で被覆していることが TEM 観察等から明らかになり、そのような極薄膜内のプロトン伝導機構や白金表面などへの吸着力について関心が高まっている。実際、Nafion 超薄膜により被覆された白金単結晶電極における電気化学測定 [1-3] やモデル触媒表面を赤外分光 [3,4]・表面増強ラマン散乱分光 [5] により直接評価する研究が報告されており、新しい知見が得られつつある。

本発表ではモデル触媒表面と考えられる Pt 基板上に構築した Nafion 薄膜の構造を明らかにするため、ATR-IR、ラマン散乱分光法にくわえて、振動和周波発生 (VSFG) 分光法を用いて界面の振動スペクトルを計測した。また、Nafion 吸着構造を同定する上で問題となる、ペルフルオロカーボン鎖の影響を評価するため、フッ素化アルキル鎖分子で Au および Pt 基板上に構築した自己組織化単分子層 (SAMs) における VSFG 測定も実施し、“埋もれた” Nafion/Pt 界面構造に対する知見を得るための分光学的なアプローチに取り組んだ。

【実験方法】

モデル基板として Si ウェハ上には Ti 密着層 (3.5 nm 厚) と Pt もしくは Au 膜 (20 nm 厚) をスパッタ積層したものを用意した。この基板を、UV オゾンクリーナーにより洗浄し、フッ素化 SAMs の形成の場合には、1 mM に希釈した目的分子のエタノールもしくはジクロロメタン溶液に基板を 15 時間浸漬して調製し、Nafion 薄膜形成の場合には、ヘキサフルオロイソプロパノールに分散した 0.01~0.05 % 溶液をキャストし、乾燥させることで調製した。調製した試料の膜厚は、分光エリプソメトリーで

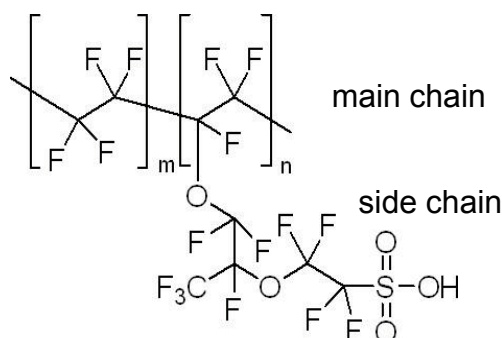


Fig. 1. Nafion の分子構造

測定し、接触角測定も実施した。

試料の振動スペクトル測定はすべて大気中で行った。ATR-IR 測定は、顕微 FTIR 装置の反射対物レンズの焦点に配置した全反射 Ge プリズムを試料基板の上面から押しつけ、実施した。ラマン顕微鏡での測定には、He-Neレーザーの励起を用いた。VSFG 測定は、フェムト秒チタンサファイア再生増幅器(波長: 804 nm, パルス幅: 140 fs, 繰り返し: 1 kHz, エネルギー: 2.5 mJ pulse⁻¹)を分割し、2台の OPG/OPA に導入し、Topas-White-NB から狭帯域可視光(典型的には波長: 600 nm、バンド幅: 10 cm⁻¹以下)を、Topas-c/DFG から広帯域赤外光(中心波長: 3~11μm, バンド幅 > 250 cm⁻¹)を発生して、それぞれを試料表面に集光し、生じたブロードバンド SF 光をポリクロメータに接続した CCD で検出することで実施した。偏光組合せはすべて p(SF 光)p(可視光)p(赤外光)で測定した。装置の感度補正には、UV オゾンクリーニング後の Au 基板からの信号を用いた。

【結果および考察】

Figure 2 には、Pt 基板上に乾燥質量換算で 50 nm 厚相当の Nafion をキャストした試料の ATR-IR スペクトルと VSFG スペクトルを示す。ATR-IR スペクトルは、既報の Nafion アイオノマーのそれと非常に類似しており、主鎖と側鎖に含まれるペルフルオロアルキル鎖と側鎖末端のスルホン酸の両方に由来する複数のバンドが観測されている。一方、VSFG スペクトルでは、970 cm⁻¹および 1060 cm⁻¹に、側鎖末端のスルホン酸の対称伸縮振動とエーテル結合の反対称伸縮振動が結合したモードが強く観測されるほか、ATR-IR スペクトルで 1100~1350 cm⁻¹の範囲で強く観測されたペルフルオロアルキル鎖由来のピーク群が小さく観測されている。これらのスペクトルの差異は、反転対称性の崩れた場に配向した分子振動のみが観測される SFG 分光の特性に起因すると考えられる。Nafion 被覆された Pt 表面における接触角測定では、最表面はかなり疎水的であることがわかっており、スルホン酸が薄膜表面に露出していることは考えにくいことから、VSFG 測定で観測されたスルホン酸のバンドは Nafion/Pt 界面に局在するスルホン酸を観測していると推定される。現在、Nafion 膜厚の変化に伴う、それぞれのスペクトル変化を評価している。

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術/基盤技術開発/MEA材料の構造・反応・物質移動解析」の支援を受けて実施した。

【参考文献】

- [1] R. Subbaraman et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8414 (2010)
- [2] M. Ahmed et al., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 17020 (2011)
- [3] A.M. Gomez-Marín et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 20130 (2010)
- [4] I. Kendrick et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17611 (2010)
- [5] J. Zeng et al., *Langmuir*, **28**, 957 (2012).

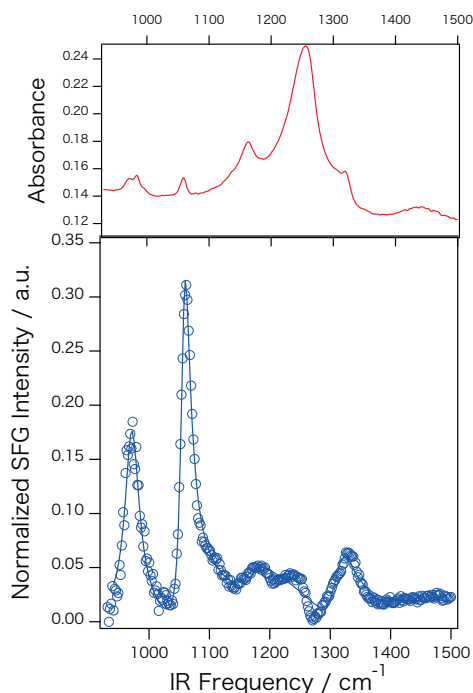


Fig. 2. 50nm 厚の Nafion 膜で被覆した Pt 表面の ATRIR(上)および VSFG(下) スペクトル

2B13 銀・銅表面におけるプロピレンのエポキシ化反応に対する

Dipped Adcluster Model による理論的研究

(量子化学研究協会, JST-CREST) 石川 敦之, 中辻 博

Partial Oxidation Reaction of Propylene on Silver and Copper Surfaces: Dipped Adcluster Model Study

(QCRI, JST-CREST) Atsushi Ishikawa, Hiroshi Nakatsuji

【緒言】 銀触媒によりアルケンからエポキシドを生成する部分酸化反応は、化学工業における最も重要な反応の一つである。しかし、その反応メカニズムには不明な点が多く、物理化学的な知見に基づいて触媒設計を行うためにはその解明が必須である。また、プロピレンを基質とした場合、完全燃焼が大部分となるため銀を触媒として用いることはできず、現在のプロピレンエポキシドの生産は多くのプロセスを経由する非効率的なものとなっている。したがって、プロピレンを酸素のみでエポキシ化する触媒を設計することは、表面化学・化学工業の大きな課題である。

近年、これらの系に対する様々な実験的・理論的な発展がみられ、 O_{nuc} (nucleophilic oxygen)、 O_{elec} (electrophilic oxygen)と呼ばれる表面酸素原子の状態が触媒機能に深く関連していることがわかってきた。すなわち、 O_{nuc} は C-H 結合を切断し、燃焼過程を導くが、 O_{elec} は C=C 部分を攻撃し、エポキシ化過程を導く。これらの酸素種の違いは O_{1s} の内殻電子結合エネルギー (Core electron binding energy: CEBE) に見られ、 O_{elec} と O_{nuc} はそれぞれ 530.0 ~ 4、528.3 ~ 5 eV の CEBE が測定されている。しかし、これらの酸素がどのような電子構造や表面構造を持っているかなどの点は不明である。

本研究では、これらの酸素種の詳細を解明し、さらにそれらの酸素によるエチレン・プロピレンの部分酸化反応を理論的に解明するため、DAM(Dipped Adcluster Model)を用いた検討を行った。

【方法】 基底関数には Ag に Los Alamos ECP + valence basis, C, H, O には 6-31+G(d) (構造最適化)と aug-cc-pVTZ (CEBE の計算)を用いた。構造最適化は DFT(B3LYP)法を用い、O 1s CEBE の計算には DFT 法、SECI 法、SAC/SAC-CI(SD-R 法)を用いた。励起演算子の摂動選択は $E_{thre}(S_2) = 1.0 \times 10^{-6}$, $E_{thre}(R_2) = 1.0 \times 10^{-7}$ (LevelThree)とした。表面クラスターの構造については結果の項目で説明する。全ての計算は Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】Ag(111)と Ag(110)に吸着した O 原子に対する、DAM による O_{1s} CEBE の計算結果を Table 1 に示す。DAM + SAC/SAC-CIを用いた時のみ、実験値を再現していることが分かり、それ以外の方法論では実験値と大きく異なっている。Ag(111)表面においては、fcc, hcp hollow サイトの CEBE が、 O_{elec} の実験値と一致しているおり、 O_{elec} は Ag(111)の酸素であると結論できる。また、Ag(110)における CEBE はいずれも O_{nuc} の実験値と近く、 O_{1s} CEBE のみでは O_{nuc} の位置を決定することはできない。しかし、XPSにおける O_{nuc} のピークは added-row 構造の構成を伴うことが走査トンネル顕微鏡および X線回折の結果からわかっており、Table 1 の結果とこれらの実験結果を総合すると O_{nuc} は Ag(110) added-row 構造の酸素種であると結論できる。

Table 1. Core electron binding energies (in eV) of O atom on silver surface

		DFT(B3LYP)	SECI	SAC/SAC-CI	Experiment
Ag(111) ^a	fcc hollow	515.6	552.5	530.3	530.0-530.4
	hcp hollow	515.5	552.5	530.2	
	subsurface tet	516.2	553.8	531.1	530.6
	subsurface oct	516.4	554.2	531.3	
Ag(110)	four-fold hollow ^b	514.1	550.8	528.5	528.3-528.5
	short-bridge ^b	513.0	545.9	528.2	
	long-bridge ^b	514.9	550.7	528.9	
	added-row ^c	514.4	551.6	528.5	

a) Ag14(9,3) cluster was used. b) Ag13(9,4) was used. c) Ag21(3,12,6) was used.

次に、DFT法でこれら O_{elec} , O_{nuc} とエチレン・プロピレンの反応を検討した。Ag(111)とAg(110)に対して $Ag_{25}(16,9)$ と $Ag_{24}(3,12,9)$ クラスターを用いた(括弧内の数字は第1, 2, 3層の原子数を示す)。

Ag(111)およびAg(110)におけるエチレン・プロピレンの反応は、エポキシ化・アルデヒド化ともにエチレンがO原子に近づく遷移状態(TS1)、中間体(Int)、エポキシ化・アルデヒド化の遷移状態(TS2)を経由する。Ag(111)- O_{elec} におけるエチレンの反応ではTS2が律速段階であり、アルデヒド化とエポキシ化の活性化エネルギー(E_a)はそれぞれ17.4、18.8 kcal/molとなり、1.4 kcal/molしか差が無い。これに対して、Ag(110)- O_{nuc} ではTS1($E_a = 10.8$ kcal/mol)が律速となり、その E_a はAg(111)- O_{elec} の律速段階の E_a (~18 kcal/mol)よりも小さい。したがって、Ag(110)- O_{nuc} ではAg(111)- O_{elec} より部分酸化反応は速度論的に有利であるが、律速段階は選択的な過程では無いため、生成熱の大きいアルデヒド(43.7 kcal/mol)がエポキシド(15.8 kcal/mol)よりも多く生成することになる。

次に、Ag(111)、Ag(110)におけるプロピレンの反応も検討した(Figure 1)。プロピレンでは、エポキシ化・アルデヒド化に加えてアリルカチオン生成の反応経路も存在する。Ag(111)における反応では、エチレン同様にアルデヒド化の E_a がエポキシ化の E_a よりもわずかに低い。したがって、プロピレンでエポキシ化が特に不利であるわけではない。しかしながら、アリル水素引き抜きの E_a は9.7 kcal/molとエポキシ化・アルデヒド化よりも5 kcal/mol程度低いため、アリル水素の引き抜きが優先して起こる。

また、Ag(110)ではエチレン同様TS1($E_a = 12.4$ kcal/mol)がエポキシ化・アルデヒド化の律速段階である。これに対し、アリル化の律速段階は $E_a = 7.7$ kcal/molで起こり、Ag(111)同様にアリルカチオン生成が他の経路よりも5 kcal/mol程度有利である。よって、Ag(110)もAg(111)同様プロピレンのエポキシ化は困難である。

さらに、銀に代わる触媒の可能性としてCu(111)も検討した。しかし、この場合もアリル化の経路が $E_a = 13.9$ kcal/molとエポキシ化の $E_a (= 22.3$ kcal/mol)やアルデヒド化の $E_a (= 33.2$ kcal/mol)を大きく下回ることからやはりアリル化が優先的に起こるといった結果が得られた。

【結論】

1. SAC/SAC-CIによるO1s CEBEの計算結果から、エポキシ化機能に関連が深い O_{elec} , O_{nuc} はそれぞれAg(111) fcc/hcc hollow site, Ag(110) added-rowに吸着した酸素種であると決定できた
2. 今回検討したAg(111), Ag(110), Cu(111)表面でのプロピレンの反応では、エポキシ化の過程はエチレンの場合と同様の E_a で起こるが、いずれもアリルカチオンの生成がそれよりも有利になるため全体としては燃焼過程が有利である
3. Ag(110)- O_{nuc} はAg(111)- O_{elec} よりも反応性が高いが、エポキシドの選択能はAg(111)- O_{elec} に劣っている。したがって、銀触媒を用いる場合はAg(110) added-row構造の生成を抑えることができればエポキシドの選択性が向上すると予測できる
4. Cu表面は、Ag表面よりもアリル化がより優先的に起こる。しかし、Agの場合よりもアルデヒド化とエポキシ化の E_a の差が大きいことから、アリルカチオン生成をブロックすることができればCuはAgよりも優れた選択性を示すことが期待できる

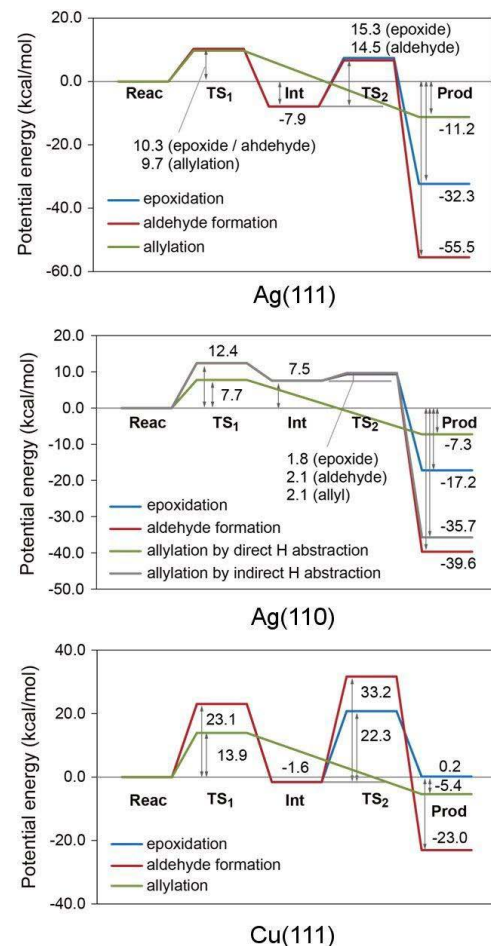


Figure 1. Partial oxidation reaction of propylene on silver and copper surfaces

2B14

セントロイド分子動力学法に基づくグラフェンの水素付加過程シミュレーション
(横浜市大生命ナノ¹、名大院²) 川島雪生¹、イレ・ステファン²、立川仁典¹

Centroid Molecular Dynamics Simulation of Graphene Hydrogenation Process
(Yokohama City Univ.¹, Nagoya Univ.²) Yukio Kawashima¹, Stephan Irle², Masanori Tachikawa³

【序】半導体であるグラフェンを部分的に水素付加した分子は特異な電子的・磁氣的性質を持ち、最近では基礎科学のみならず、応用面からも注目を集めている[1]。それらの性質を決定するのはグラフェンにおける水素の多様な被覆様式であり、グラフェンに水素を付加させる際に何パーセントの炭素原子を水素が被覆するか（被覆率）は重要な役割を果たす。グラフェンの水素付加の実験より、水素原子はグラフェン炭素の 25% を被覆するのに対して、重水素原子は 35% 被覆し、水素付加過程において同位体効果がみられることが明らかになっている[2]。この同位体効果の起源を明らかにする目的で水素付加過程の非平衡 *ab initio* 分子動力学シミュレーションによる研究が行われた。その結果、重水素の被覆率は水素よりも高いという定性的な傾向については再現できたものの、特に重水素の被覆率は実験値よりも低くなり、定量的な計算結果を得ることが出来なかった[3]。その理由として、グラフェンの水素付加過程の正確な記述には水素原子核の量子揺らぎの考慮が必要であることが挙げられる。

我々のグループは、これまでに *ab initio* 経路積分分子動力学法を用いて水素原子の核の量子揺らぎと温度効果を考慮した平衡分子シミュレーションによる研究を行って来た[4]。しかし、本研究で取り扱うグラフェンの水素付加過程は非平衡プロセスであり、経路積分分子動力学法は適用できない。そこで、本研究では非平衡過程を取り扱うことが可能であるセントロイド分子動力学法[5]に基づいたグラフェンの水素付加過程のシミュレーションを実行し、得られた計算結果を基に、グラフェンの水素付加過程における同位体効果や核の量子揺らぎの効果について精査する。

【計算方法】本研究では二種類のシミュレーションを実行する（図 1）。一つは、グラフェンシートに向けてその面に対して垂直方向から水素原子を一つだけ打ち込むシミュレーションを複数流すものである。もう一つは、同じグラフェンシートに向けてその面に対して垂直方向から複数の水素原子を一つずつ水素の初期配置を変えながら打ち込むシミュレーションである。前者(以降、シミュレーション I)では、水素が付加していないグラフェンに対する水素付加過程を知る

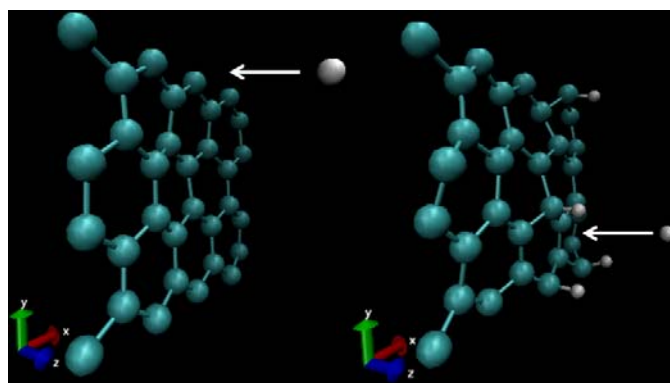


図 1 シミュレーション I (左) と
シミュレーション II (右)

ことが出来、また複数のシミュレーションの平均を取ることによって水素の被覆率を見積もるこ

とが出来る。後者（以降、シミュレーション II）では、水素が既に付加されているグラフェンに対する水素付加過程を知ることが出来、また被覆様式に関する知見を得ることが出来る。さらに、最終的に得られたスナップショットより水素の被覆率が得られる。

I のシミュレーションについては、打ち込む水素原子の初期運動エネルギーが 0.1 eV から 100 eV の間の 17 の値について打ち込む水素の初期配置をグラフェン面に対して平行に変えながらそれぞれ水素を一回だけ打ち込む 200 本のシミュレーションを実行する。また、水素原子の他に重水素原子と三重水素原子についても同様のシミュレーションを実行する。II のシミュレーションについては水素原子の初期運動エネルギーが 0.4 eV 程度となるように初期速度と初期配置を変えながら、0.5 ps 毎に水素を 500 回打ち込むシミュレーションを 10 本実行する。I と同様、重水素原子と三重水素原子についても同様のシミュレーションを実行する。

これらのシミュレーションでは 0.1 fs の時間刻みで、16 個のビーズ、adiabaticity パラメータを 0.1 に設定した。電子状態については、高精度な *ab initio* 分子軌道法に基づく計算結果を再現するパラメータを用いた self-consistent-charge density-functional tight-binding (SCC-DFTB)法にて求めている。本研究では、36 個と 160 個の炭素原子をユニットセルとして周期境界条件を課した系をグラフェン(グラフアイト(0001)面)のモデルとして用いている。

【結果】現在のところ、水素原子を打ち込んだ系については現在のところ 20~30 % の被覆率を得ており、実験値の 25 % を概ね再現している。I のシミュレーションについては残りの 70~80 % の打ち込んだ水素原子はグラフェンの炭素原子に付加せず、グラフェンに跳ね返され、反射する。それに対して II のシミュレーションでは、やはり大半の水素原子はほとんど I と同様に跳ね返されるものの、まれに既に付加している水素原子を引き抜くプロセスも見られた。図 2 で示すように、まず打ち込まれた水素が既に付加されている水素に近づいて行き(1)、H と結合し(2)、そして、H₂ 分子となり、グラフェンから解離した(3)。

二つのシミュレーションのその他の水素付加過程や付加過程の同位体効果、II のシミュレーションから得られる被覆様式などについては当日報告する。

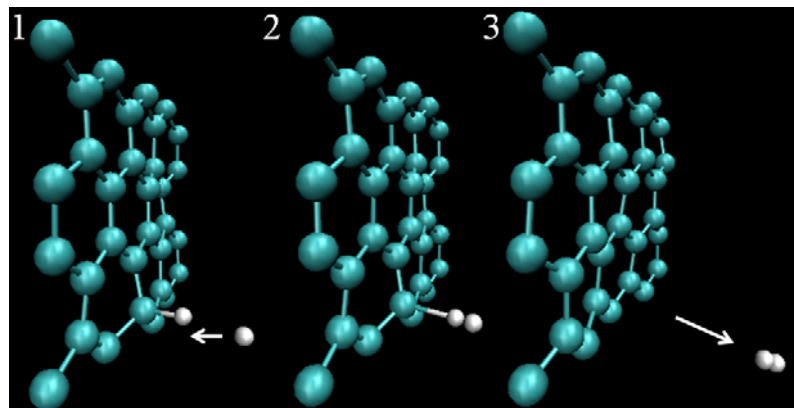


図 2 水素付加したグラフェンにおける H₂ 解離プロセス

- [1] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science*, 323, 610 (2009).
- [2] T. Zecho, A. Guttler, X. Sha, B. Jaelson, J. Kupperts, *J. Chem. Phys.*, 117, 8486 (2002).
- [3] D. Haberer, C. E. Giusca, Y. Wang, H. Sachdev, A. V. Federov, M. Farjam, S. A. Jafari, D. V. Vyalikh, D. Usachov, X. Liu, U. Treske, M. Grobosch, O. Vilkov, V. K. Adamchuk, S. Irlle, S. R. P. Silva, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis, *Adv. Mater.* 23, 4497-4503 (2011).
- [4] K. Suzuki, M. Shiga, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.*, 129, 144310 (2008).
- [5] J. Cao, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.*, 100, 5093 (1994).

2B15

2次元層状 Hofmann 型多孔性配位高分子を用いた結晶性ナノ薄膜の作製と構造評価

(京大院理¹, NIMS/SPring-8², JASRI/SPring-8³, JST-CREST⁴)

坂井田 俊¹, 大坪 主弥^{1,4}, 坂田 修身², 藤原 明比古³, 北川 宏^{1,4}

Fabrication and structural characterization of crystalline nanofilm of 2D Hofmann-type porous coordination polymer

(Kyoto Univ.¹, NIMS/SPring-8², JASRI/SPring-8³, JST-CREST⁴)

Shun Sakaida¹, Kazuya Otsubo^{1,4}, Osami Sakata², Akihiko Fujiwara³, Hiroshi Kitagawa^{1,4}

【序論】 Hofmann 型多孔性配位高分子は結晶内部のナノ細孔におけるゲスト分子の吸着・脱離や温度変化によるスピン転移など様々な物性を示すことが知られている。近年このような多孔性配位高分子をナノ薄膜化することで、吸蔵や触媒といった複数の機能を集積させた新規材料の開発が期待されている。特にガス分子導入や光などの外部摂動によって薄膜が示す物性変化の知見を得ることは、ガスセンサーや光スイッチといったデバイスへの応用に際して重要であると考えられる。しかし、ナノ薄膜化された配位高分子が水蒸気や有機分子などのゲスト導入に伴って示す構造変化についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では layer-by-layer 法を用いて、新規 Hofmann 型多孔性配位高分子 $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (**1**, py: pyridine) を金属基板上に結晶性ナノ薄膜として構築し、ガス分子の導入に伴って薄膜が示す構造変化を観測することを目的とした。

【実験】 蒸気拡散法により得られた単結晶について単結晶 X 線回折測定を用いて構造解析を行った。また、自己組織化単分子膜 (SAM) で被覆された Au(111) 基板を使用し、layer-by-layer 法により薄膜を構築した。ピリジンの存在下で、面内ユニットである Fe^{2+} と $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ の各

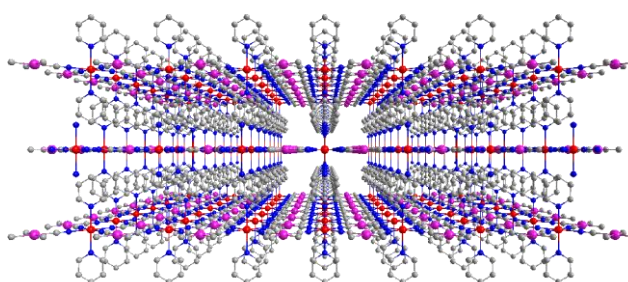


図 1 錯体 1 の結晶構造

エタノール溶液に室温下で浸漬する操作を 1 サイクルとし、30 サイクル繰り返して積層することでナノ薄膜を構築した。薄膜の構造評価には SPring-8 (BL13XU, $\lambda = 1.550 \text{ \AA}$) で X 線回折 (XRD) 測定および微小角 X 線回折 (GIXRD) 測定を行った。ゲスト分子導入時はカプトドーム中の試料にヘリウムと飽和蒸気圧のゲスト分子を混合したフローガスを流し、その割合を変化させることで蒸気圧の制御を行った。IRRAS スペクトル測定には高感度反射法を用いた。

【結果と考察】室温における $\text{Fe}(\text{py})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ の結晶構造 (orthorhombic, Cmmm, $a = 7.5075(8)$, $b = 15.2605(15)$, $c = 7.4436(8)$ Å) を図 1 に示す。 Fe^{2+} と $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ が 2 次元レイヤーを形成し、 Fe^{2+} の軸位に配位したピリジン環同士の π - π 相互作用によって積層した二次元層状構造を有することが明らかとなった。図 2 にはバルクと薄膜試料のそれぞれについて IRRAS スペクトルを測定した結果を示す。2200 cm^{-1} 付近にニトリル基の伸縮振動モードが、1000-1600 cm^{-1} 付近にピリジン環由来の振動モードが観測されており、この薄膜の構造がバルクと同様であることが示唆される。これは図 3 に示すラマンスペクトル測定結果からも支持される。また、構築した薄膜について X 線回折測定および微小角 X 線回折測定を行った (図 4)。面内方向 (in-plane) と面外方向 (out-of-plane) でそれぞれ独立した回折パターンが観測されていることから、基板上に構築された薄膜は多結晶状態ではなく面内・面外方向に配向性を有する構造であることが分かる。また観測された回折線は単結晶構造解析によって得られたシミュレーションパターンと良い一致を示すことから、バルクと同様の構造を持つ結晶性ナノ薄膜の構築に成功していることが明らかとなった。以上の実験事実からこの薄膜の構造はピリジン間の弱い π - π 相互作用がレイヤー間に介在している Interdigitate 型であると考えられ、既に報告されている 3 次元骨格の結晶性ナノ薄膜に比べてゲスト分子の導入に伴い面間の構造が大きく変化すると期待される。詳細は当日議論する。

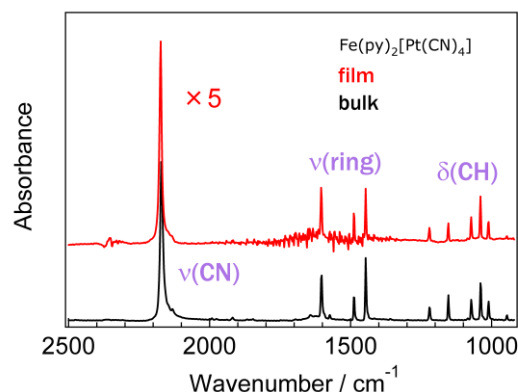


図 2 IR スペクトル測定結果

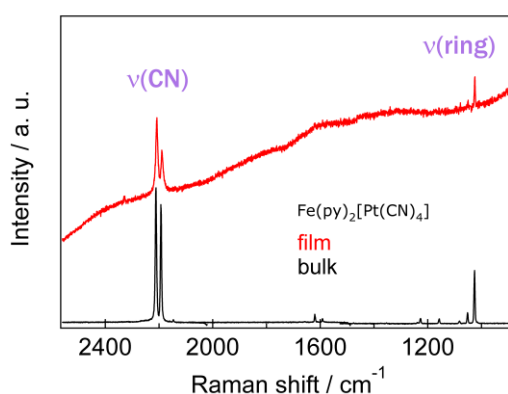


図 3 ラマンスペクトル測定結果

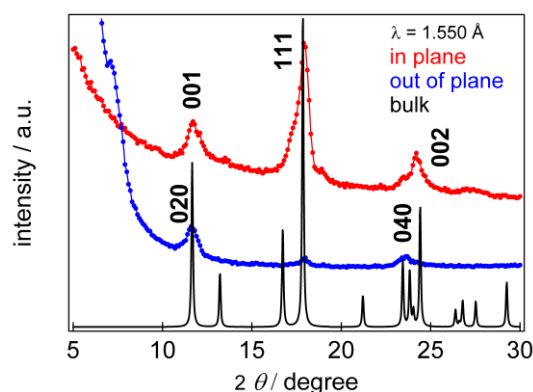


図 4 薄膜の X 線回折測定結果

2B16

酸素ガスを用いたナノグラフェンの酸化反応の解明

(東工大院理工¹, 産総研², 東北大³)

高城 順一¹, 金子 哲¹, 郝 思嘉¹, 高井 和之¹, 木口 学¹ 榎 敏明¹
山田 健郎², 島 賢治², 石井 孝文³, 京谷 隆³

Oxidation process of nanographene by O₂ gas

(Tokyo Institute of Technology¹, AIST², Tohoku University³)

Junichi Takashiro¹, Satoshi Kaneko¹, Hao Si-jia¹, Kazuyuki Takai¹
Manabu Kiguchi¹, Toshiaki Enoki¹, Takeo Yamada², Kenji Hata²
Takafumi Ishii³, Takashi Kyotani³

【序論】 sp²炭素の2次元π電子系であるグラフェンを微細化したナノグラフェンでは、ナノグラフェンの端の割合が増大し、その電子状態に影響を与えることが知られている。グラフェンの端にはジグザグ端とアームチェア端が存在し、ジグザグ端にはエッジ状態と呼ばれる非結合π電子

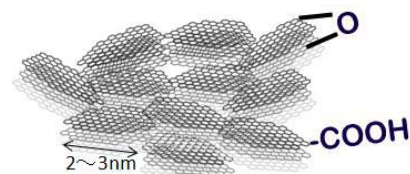


図1：活性炭繊維(ACFs)

状態が発生する。このエッジ状態を観測することでジグザグ端の情報を得る事が可能である。活性炭繊維(ACFs：図1)はナノグラフェンの3次元乱雑ネットワークからなり、端の割合が多く反応性の高い試料である。大気中ではACFsのナノグラフェンの端は酸素含有官能基で終端されている。本研究では、ナノグラフェン集合体であるACFsを用いて酸素ガス存在下で加熱処理を行い、酸化反応によって端を削ったときの電子状態や質量の変化などの影響とその反応機構を軟X線吸収分光(NEXAFS)、TG、TPDなどを用いて明らかにした。

【実験】 まずACFsを超高真空中1000℃で通電加熱を行い、終端官能基を脱離させた。その後、酸素分圧1~100Pa下で600~1300℃の範囲で酸化反応を行った。加熱温度は放射温度計により計測した。TGは窒素置換した装置内で酸素ガスをフローしながら測定を行った。TPDは超高真空中、炭素製サンプルホルダー内で室温~1600℃で測定を行った。NEXAFSはKEK-PFのビームライン7Aにて行った。

【結果と考察】 図2は1000℃処理後のACFsの酸素分圧100Pa下におけるTGの結果である。質量は室温の値で規格化している。600℃付近から質量減少が始まっていることから、酸化反応は約600℃以上で起こる事が示唆された。

図3は600℃の酸化処理後のCのK端NEXAFSスペクトルである。π*ピークより低エネルギー側

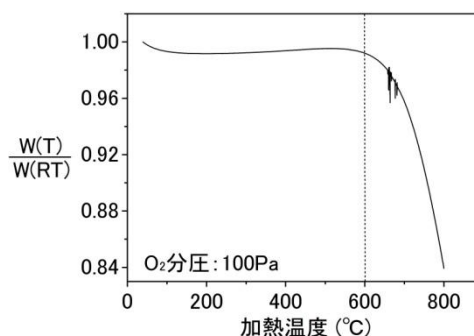


図2：酸素分圧100Pa下のTG

にエッジ状態に由来するピークが観測された。このエッジ状態はジグザグ端に起因するものである。酸素分圧 1~10Pa 下で酸化処理を 600°C~1300°Cで行ったときの NEXAFS のエッジ状態のピークの変化率を図 4 に示した。値は酸化処理前の 1000°Cの加熱後の値で規格化している。図 4 から、酸化処理によってエッジ状態の減少が確認された。この処理温度ではナノグラフェン間の融合などは起きないことが確認されているため、酸化反応による効果と考えられる。酸化反応はナノグラフェン「面内」よりも反応性の高い「端」から起こると考えられるが、TG による質量減少とエッジ状態の減少から不安定なジグザグ端から酸化反応が進行し、アームチェア端になったと考えられる。

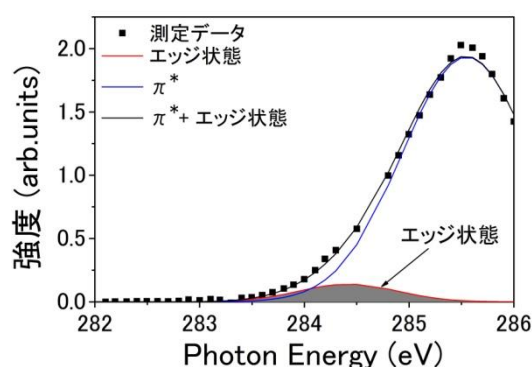


図 3：酸素分圧 1Pa 下,600°Cの酸化処理後の NEXAFS(C の K 端)

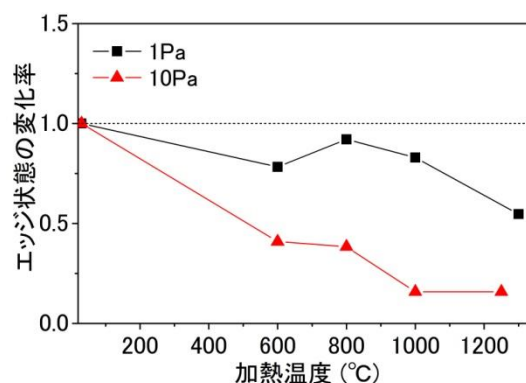


図 4：NEXAFS から求めた酸化処理温度ごとのエッジ状態の変化率

また、O の K 端 NEXAFS スペクトルの酸化処理温度による変化を図 5 に示す。酸化反応の始まる 600°Cから 800°Cまでは酸素のピークは現れないが、1000°Cの酸化処理では σ^* のピークのみ観測された。これより、C=O ではなく C-O という化学種が存在する事が分かるため、ナノグラフェン面内の酸化が起こり、エポキシ(C-O-C)基が生成したと考えられる。また、800°C以上で酸化処理を行った ACFs の TPD の結果からも面内のエポキシ基に由来するピークが観測された。

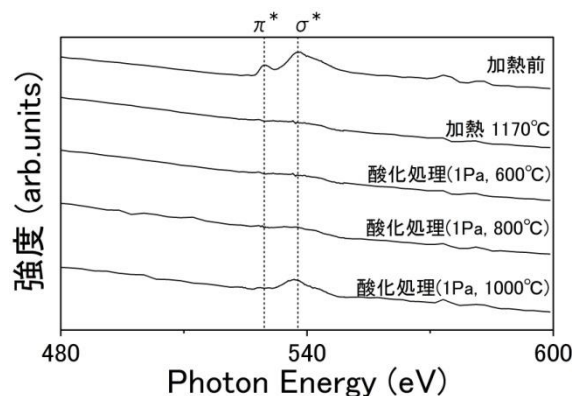


図 5：NEXAFS(O の K 端)から求めた酸化処理温度ごとのエッジ状態の変化率

以上の TG,TPD, NEXAFS の結果から、酸化反応は 600°C以上で始まるが、600°C~800°Cでは比較的活性化エネルギーの低い「端の酸化反応」(ジグザグ端の反応が優先的)によってナノグラフェンサイズの減少が起こり、800°C~1000°Cではそれに加えて、活性化エネルギーの高い「面内の酸化反応」も進行することで面内にエポキシ基が生成すると考えられる。

[1] T Enoki and K Takai *et al. Solid State Communications* 149 1144 (2009)

2B17

Ag 電極ナノギャップ中の C₆₀ がもたらす
電気伝導スイッチング機構に関する理論的研究

(東大院工) 河合宏樹、大戸達彦、山下晃一

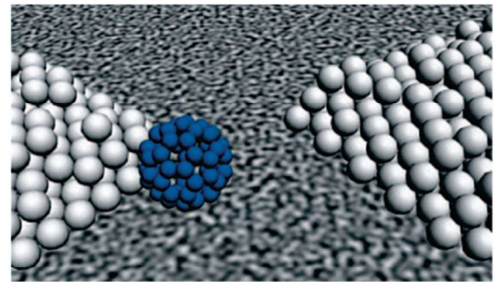
Theoretical study on the switching mechanism of
nanoelectromechanical Ag-C₆₀-Ag molecular device

(Univ. Tokyo) Hiroki Kawai, Tatsuhiko Ohto, Koichi Yamashita

【序】ナノギャップで隔てられた金属電極間に単一分子を補足させた系には、トランジスタやダイオードとしての性質を示すものがあり、それらは単分子電子デバイスとして知られている。分子サイズのデバイスはナノテクノロジーの発展に貢献するものとして大きく期待されているが、実際の応用に至るには未だ課題が多く、機能の制御やメカニズムの解明を目指して、実験と理論の両面から盛んに研究が行われている。

電圧や光など、外部からの刺激によってコンダクタンスを変化させる単分子電子デバイスは分子スイッチと呼ばれており、約 2nm の Ag ナノギャップ間に C₆₀ 単分子が非対称に補足された系 (Ag-C₆₀-Ag) は、そのひとつとして報告されている (図 1(a)) [1]。この系は電圧の掃引に伴い、コンダクタンスの高い Hi state と、低い Lo state の間をスイッチする (図 1(b))。このようなスイッチングは、片側の Ag 電極に吸着している C₆₀ 分子の配向が変化するために起こると考えられているが、どのような Ag 表面構造に対して、どのような配向の変化をするのかは明らかになっていない。また、配向変化が電流に誘起される原因についても、明確な説明はされていない。そこで本研究では、この Ag-C₆₀-Ag 系のスイッチング機構について第一原理計算法を用いて調べた。

(a)



(b)

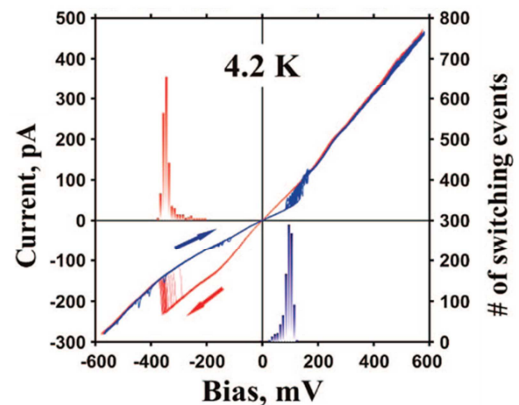


図 1 (a) Ag-C₆₀-Ag 分子デバイス [1]

(b) Ag-C₆₀-Ag 系の I - V 曲線 [1]

【モデル・計算法】Ag の最安定面は(111)面であるが、Ag-C₆₀-Ag 系での Ag 電極は急冷蒸着法で作成されたアモルファス構造であるため、C₆₀ 吸着サイトが Ag(111) 面構造であるとは限らない。Ag-C₆₀-Ag 系における dI/dV スペクトルは、Ag(100) 上の C₆₀ について STM で測定した結果 [2] に一致すると報告されていることから [1]、本研究では Ag(100) 面における C₆₀ 吸着モデルについて検討を行った。

Ag(100)上における C₆₀ 単分子膜の吸着構造については、過去に多くの研究がなされている。STM による観測から、主となる C₆₀ の吸着構造は、2つの六員環を隔てる C=C 結合 (6:6 bond) が On-top サイトに吸着したものであると言われている^[2]。また、C₆₀ の吸着に伴い表面の再構成が引き起こされ、その結果 C₆₀ が Ag の欠陥サイトに吸着することも報告されている^[3]。以上を踏まえ、清浄表面と Ag₄ 原子が外れた欠陥サイトを持つ Ag(100)表面モデルのそれぞれについて、Hi state 及び Lo state に対応する C₆₀ の吸着構造を探索することとする。

構造最適化や吸着エネルギー計算には、数値型局在基底関数を用いた DFT 計算パッケージである SIESTA を用いた。交換相関汎関数には LDA を用いた。Ag-C₆₀-Ag 系の透過係数及び I-V 曲線は、先に得られた最適構造から分子架橋モデルを作成し、TranSIESTA による非平衡グリーン関数法を用いて計算した。

【結果】清浄表面及び欠陥サイトのそれぞれについて、Hi state 及び Lo state となる C₆₀ の吸着構造を探索した。C₆₀ の吸着構造として、6:6 bond が On-top に吸着した構造の他にも、五員環と六員環を隔てる C-C 結合 (5:6 bond) が配向している構造、また五員環や六員環の重心が配向している構造など、様々なものが考えられる。吸着エネルギーの計算結果から、最安定構造は、清浄表面と欠陥サイトともに 6:6 bond が配向しているものとなり、その次に安定な構造は、清浄表面上では 5:6 bond が配向したもの、欠陥サイト上では五員環が配向したものとなること分かった (図 2)。これらの構造について I-V 曲線を計算した結果、どちらの場合も実験で観測されたゼロバイアス付近での曲線の交差が再現された (図 3)。

当日の発表では、両状態間の活性化エネルギーや electron-phonon カップリングの計算結果を示すことで、清浄表面と欠陥サイトのどちらでスイッチングが起きているのか明らかにし、また構造間を遷移するメカニズムについても論じる予定である。

【引用】 [1] A.V. Danilov, *et.al*, *Nano Lett.* **8**, 2393 (2008) [2] X. Lu, *et.al*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 096802 (2003) [3] C-L. Hsu, W. W. Pai, *Phys. Rev. B*, **68**, 245414 (2003)

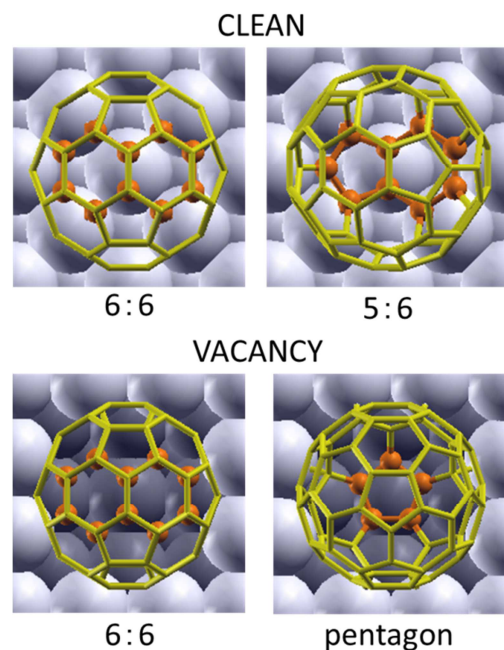


図 2 清浄表面及び欠陥サイトにおける最安定構造(左)と準安定構造 (右)。Ag 表面に面している C 原子は橙色で示す。

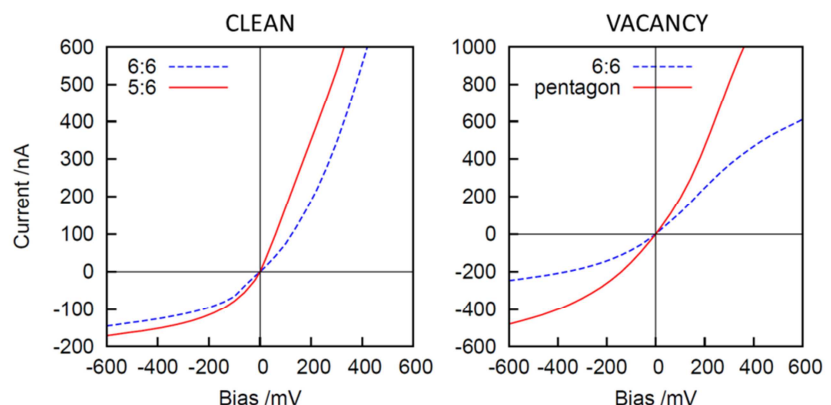


図 3 非平衡グリーン関数法による I-V 曲線

2B18

Au 電極に架橋した 1, 4-ベンゼンジチオール分子の電子伝導および光学特性の計測

(東工大院・理工¹, 産総研ナノシステム²) 松下龍二¹, 木口学¹, 堀川昌代², 内藤泰久²

Electron transport and optical properties of 1, 4 - benzenedithiol molecule bridging between Au electrodes

(Tokyo Institute of Technology¹, NRI-AIST²) Ryuji Matsushita¹, Manabu Kiguchi¹, Masayo Horikawa², Yasuhisa Naitoh²

【はじめに】

金属ナノギャップ間に分子を架橋させた分子接合は、微小電子デバイスへの応用が期待され、注目を集めている。また、分子接合はナノスケール物質であり、多数の原子・分子から構成されるバルクとは異なる性質をもつことも期待されている。これらの背景から様々な分子接合が作製され、特に電子伝導特性を中心に計測が行われてきた。

最近、分子の架橋状態の規定が分子接合研究において重要な課題となっており、非弾性トンネル電子分光[1]や表面増強ラマン分光ロスコピー (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS) [2]などの振動分光法が適用されるようになってきた。特に SERS は室温での適用が可能であり、また金属ナノギャップに形成される光増強場を利用するので、ギャップにトラップされた分子を観測するには適した分光法として注目を集めている。

本研究では金ナノギャップ間に 1, 4-ベンゼンジチオール (BDT) 分子が架橋した分子接合についてラマン分光計測と電流-電圧特性計測を行い、規定された分子接合の伝導特性の解明を目的とした。

【実験】

ナノギャップはリソグラフィ、傾斜蒸着を用いて Si/SiO₂ 基板上に作製した。そして、最終的なギャップ間隔はエレクトロマイグレーションにより調整した。分子接合はナノギャップ電極を数 mM の BDT エタノール溶液に浸すことで作製した。顕微ラマン分光計測は波長 785 nm のレーザーを用い室温下、大気中で行った。

【結果と考察】

図 1(a)に BDT 溶液滴下後のギャップ周辺のラマンマッピング結果 (振動波数領域 1520 - 1620 cm⁻¹) を示す。ギャップ付近でラマンシグナル強度の増強が観測され、分子接合の SERS 計測に成功した。図 1(b)にマッピング前の電流-電圧特性を示す。0 V 付近の電気伝導度を BDT 単分子接合の電気伝導度[3]と比較することで、10 本程度の BDT 分子が架橋していると見積もられた。

図2にBDT結晶(a)と分子接合(b)のラマンスペクトルを示す。BDT結晶では 900 cm^{-1} 付近と 2550 cm^{-1} 付近にS-H振動に由来するピークが観測されたが、分子接合のSERSでは観測されなかった。ベンゼンジチオールには2つのS-H結合があり、SERSにおけるS-H振動の消失は両方のS-H結合がAu-S結合に変化し、分子接合の形成を示している。

また、図2(b)において観測された2つの振動モード(A, B)はモデルクラスタを用いた理論計算から共に全対称的な振動モード(A:ベンゼン環骨格平面振動、B:ベンゼン環面内変角振動)であることが分かった。この2つのモードのうち振動モードBに注目すると、BDT結晶と比較して低波数シフトしていることが分かった。金属-BDT分子間では、分子のHOMOから金属へ、金属からLUMOへの電子移動が起こると考えられる。いずれの電子移動でも、分子内の結合を弱くなるため、分子振動エネルギーが低波数シフトしたと考えられる。

ラマンスペクトル中、 1400 cm^{-1} 付近にバルクでは観測されない振動モードが観測されることがあった。理論計算と比較することで、BDT分子由来の反対称的なB2振動モードに由来することが分かった。分子接合においては、分子と電極金属の間で相互作用し、分子振動を介した光誘起の金属-分子間電子移動によってそのような振動モードが観測されたと考えている。

以上、電気伝導度とSERSの計測により、分子の架橋状態を規定した分子接合の伝導度計測を行うことができた。そしてSERSにおいて、振動モードのエネルギーシフト、バルクでは観測されないモードの観測など、分子接合に特徴的な光学特性を観測することにも成功した。

以上、電気伝導度とSERSの計測により、分子の架橋状態を規定した分子接合の伝導度計測を行うことができた。そしてSERSにおいて、振動モードのエネルギーシフト、バルクでは観測されないモードの観測など、分子接合に特徴的な光学特性を観測することにも成功した。

モードの観測など、分子接合に特徴的な光学特性を観測することにも成功した。

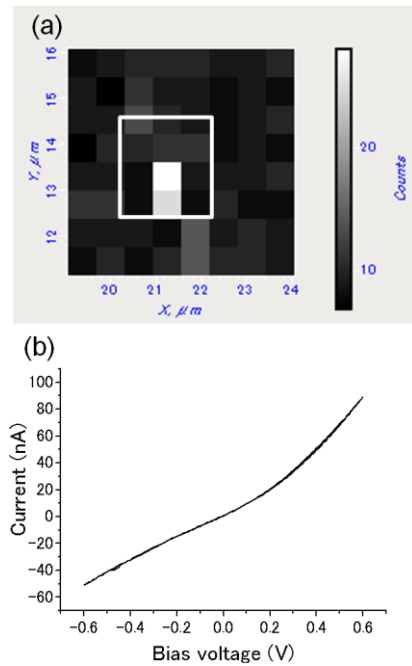


図1: (a) $1520 - 1620\text{ cm}^{-1}$ 領域の強度マッピング結果。白枠内がギャップ周辺部、(b) ラマンマッピング計測前の電流-電圧特性

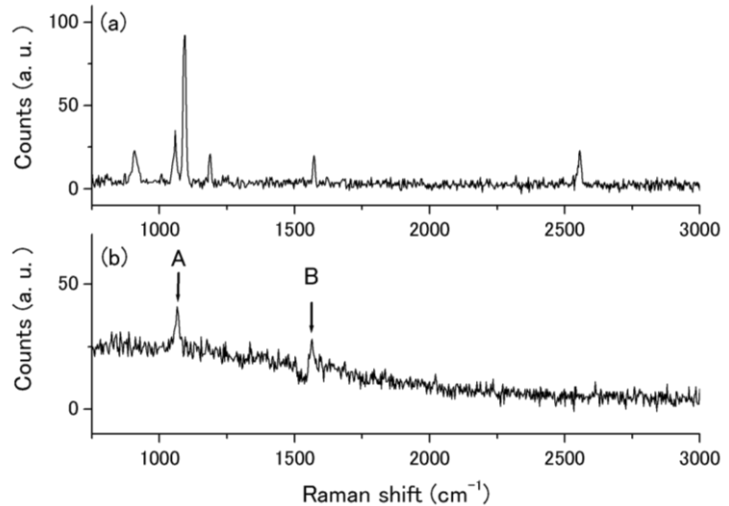


図2: (a) BDT結晶のラマンスペクトル、(b) ギャップ付近のラマンスペクトル

[1] R. Matsushita, S. Kaneko, T. Nakazumi, M. Kiguchi, *Phys. Rev. B* **84**, 245412 (2011).
 [2] Daniel R. Ward *et.al.*, *NanoLetters*, **8**, 919 (2008).
 [3] W. Haiss, *et. al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, 374119 (2008).

STM 誘起 Melamine/Cu(001) スイッチの第一原理伝導計算

(東大院工¹、Trinity College Dublin²、産総研ナノシステム研究部門³)
 大戸達彦¹、Ivan Rungger²、山下晃一¹、中村恒夫³、Stefano Sanvito²

First Principles Transport Calculation of STM-Induced Melamine/Cu(001) Switch

(The University of Tokyo¹、Trinity College Dublin²、AIST-NRI³)

Tatsuhiko Ohto¹、Ivan Rungger²、Koichi Yamashita¹、Hisao Nakamura³ and Stefano Sanvito²

【序】

STM に誘起される分子の反応を理論的に理解することは、表面反応の理解と制御の上で重要である。最近報告された Melamine/Cu(001)系は、図 1 に示した 3 つの構造の間を STM 誘起反応によって行き来することが知られている。[1]このうち、GS \Rightarrow C1 の反応は 2.6V という反応障壁よりも高い電圧を必要とし、逆向きの反応は観測されていない。一方 C1-C2 間では可逆なスイッチングが $\pm 1.0V$ という非常に広く、また低い電圧で誘起できることが示されている。スイッチ確率は電圧に依存して大きく変化するが、活性障壁の高さや分子軌道のアラインメントなど、どの要素が電圧の影響を受け、ひいてはスイッチ確率に大きな影響を与えるかは明らかになっていない。本研究では、①なぜ GS \Rightarrow C1 の反応が起こりやすく逆が起こりにくいという選択性の問題と、②C1-C2 間のスイッチ機構について第一原理計算を用いて解析した。

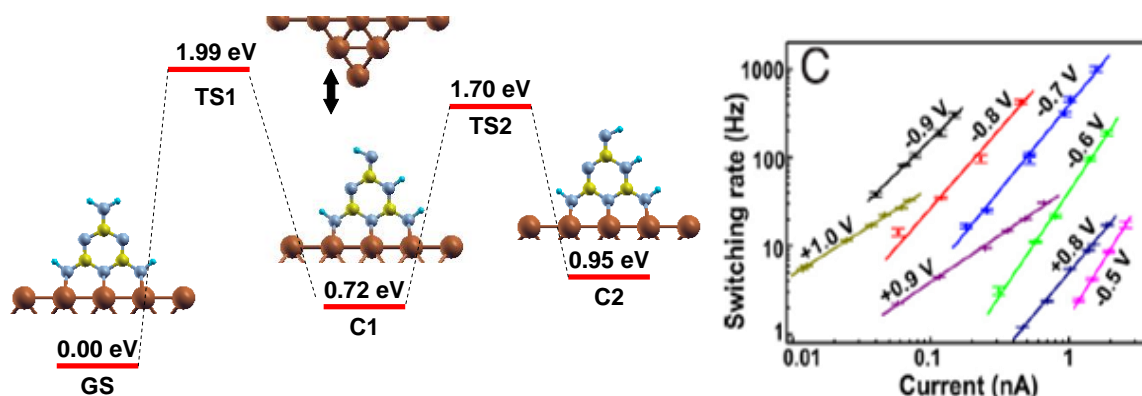


図 1 (左)Melamine/Cu(001)の構造と計算によるエネルギー準位
 (右)実験により報告されている C2-C1 間のスイッチ確率[1])

【計算方法】

密度汎関数法 (DFT)、非平衡グリーン関数法 (NEGF)に基づく SMEAGOL[2]、HiRUNE[3]を用いて、I-V 曲線から inelastic tunneling spectroscopy (IETS)強度まで計算を行った。C1-C2 間の活性障壁を求めるためには Nudged Elastic Band (NEB)法を用いたが、有限バイアス下では全エネルギーが定義できないため、反応経路に沿って力を積分することでエネルギーを求めた。また力としては、通常の DFT force ではなく、current induced forces を計算して用いた。

【結果と考察】

図 2(左)の IETS 強度に示されているように、GS では多くの振動モードが励起されるのに対し、C1 では反応座標方向のモードが限定的に励起される。この選択性は、空間的に局在化した分子軌道と振動モードの間の振電相互作用の大きさによって説明される。また IETS の結果から C1-C2 の反応座標に対して単一の振動モードとフロンティア軌道との相互作用を仮定し、図 2(右)のようにスイッチ確率を求めた。モデルとしては流入電子による振動モードの多段励起[4]を想定し、必要なパラメータは第一原理計算に基づいて決定した結果、図のような良い一致を得た。発表当日は、印加電圧による活性障壁の変化など、スイッチ確率に影響を与える諸要因について議論する予定である。

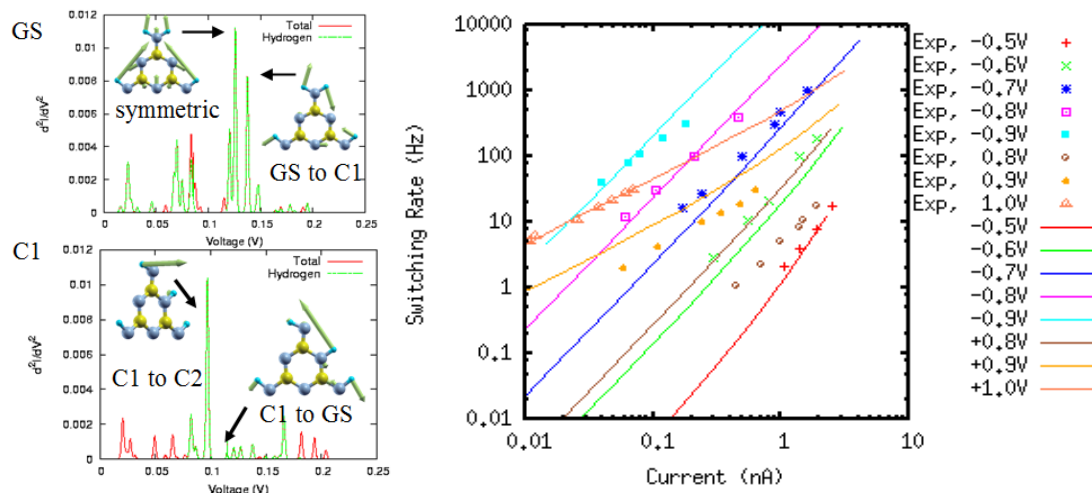


図 2(左) GS、C1 構造の IETS 強度。

(右) 実験 (ポイント) と計算 (曲線) による C2-C1 間のスイッチ確率

[1] Pan et al. PNAS106(2009)15159

[2] A. R. Rocha et al. PRB73(2006)085414

[3] H. Nakamura et al. PRB78(2008)235420

[4] B. C. Stipe et al. PRL78(1997)4410