

PEDOT-PSS の加熱操作による電子状態の変化とその原因

(千葉大学院融合科学研究科*) ○篠塚大生*, 解良聡*, 上野信雄*

Origin of differences in the electronic states of PEDOT-PSS by the annealing

(Chiba Univ. Graduate School of Advanced Integration Science*) ○H. Shinotsuka*, S.Kera*, N.Ueno

【序】

高分子混合材料の PEDOT-PSS [Fig.1]はその混合比によって電気伝導度や仕事関数を変える性質が知られており、その製膜の簡易さから ITO 透明電極上をはじめとした様々なデバイスにおいて利用されている。また PEDOT-PSS は加熱処理によって電子状態が変化し、仕事関数が顕著に変化することが知られているが、N. Koch らはその仕事関数変化が膜内部に閉じ込められて残留した水の影響であり、加熱操作で水を取り除かれたので仕事関数が大きくなったのではないかという報告を行っている。¹このように容易に仕事関数を調整できるため、デバイスにおける基板電極の有力候補として注目されているが、依然として加熱操作による電子状態変化の要因や混合比による伝導特性の違いの要因など不明な点が多い。本研究では ITO 基板上的 PEDOT-PSS 薄膜の加熱操作による仕事関数変化の原因を確認するために、紫外光電子分光法 (UPS)、準安定励起原子電子分光法 (MAES)²を用いて、加熱操作と水蒸気曝露した試料の電子状態の観測を行った。

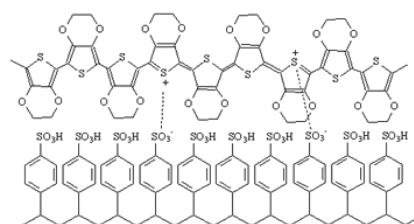


Fig.1 PEDOT-PSS の構造

【実験】

ITO 基板 (超純水、イソプロパノールで超音波洗浄し UV-O₃ 処理済) 上に PEDOT-PSS (CLEVIUS PAI4083, PEDOT : PSS = 1 : 8) をスピコート (3000rpm, 30sec, 大気中) し薄膜 (膜厚 110nm) を作製した。その試料を超高真空 (~1.0×10⁸ Pa) 内で加熱し、加熱前、220, 270, 290, 310, 350, 400°C 加熱後にそれぞれ室温に冷まして HeIα (21.218eV) 及び HeIIα (40.814eV) 光源にて UPS を測定し電子状態を比べた。膜厚は各プローブ光の平均自由行程 (2~3nm) より十分に厚く、下地基板の影響は少ないと考えられる。さらに同試料に対して、室温で MAES 測定した。その後、水による影響を調べるため、220°Cでの加熱操作後に 1.0×10² Pa の水蒸気に 2 時間曝露した試料ならびに水蒸気曝露後に再度 220°C加熱した試料についての電子状態変化を調べた。

【結果と考察】

PEDOT-PSS(1:8)の仕事関数は室温で 4.79 eV であるが、加熱操作により 5.03eV まで増加する (200°C) しかしその後の温度上昇で再び徐々に変化し、400°Cにて 4.72 eV を得た。また水蒸気曝露の効果はスペクトルには現れなかった。Fig.2 に UPS の結果を示す。3.5eV 付近のバンドは、表面に多く分布する PSS による電子状態 (π 電子) であり、加熱処理により強度が増大していることがわかる。³。一方、PSS のアルキル鎖由来の価電子バンドである 6~9 eV のバンド強度は加熱処理により減少した。また最表面の波動関数の広がり観測する MAES の結果でも、0~3.5 eV のバンドの増大、

6eV のバンドの減少がみられた。このことから膜表面において特に PSS の構造変化による電子状態変化が示唆される。つまり加熱処理により疎水性のアルキル鎖を膜内部に、 π 電子面を膜表面に配向変化することがわかる。この親水性官能基の表面露出の増減により、水の吸着率が影響を受け、仕事関数が顕著に変化を示したと考えられる。

また、バンドギャップ領域に相当する UPS の結果を Fig.2b に示す。フェルミ端直下まで状態密度が大きく存在していることがわかる。これらの状態密度は高分子膜のパッキング構造の乱れや欠陥に依存する準位が多く存在していることを表していると考えられ、PEDOT-PSS の高伝導性に大きく寄与するものである。さらに前述の通り、結合エネルギーが ~ 2 eV の領域において、加熱処理による電子状態密度が増大しており、新たにガウス型の分布として確認された。以上から PEDOT-PSS 膜を加熱することで表面の PSS が再配向し、膜表面に新たに伝導に寄与する準位が増えることで高ドープ状態が実現し高伝導度を示すと推測される。

本講演では水蒸気暴露の結果を含めた電子状態の変化ならびに仕事関数の増加の要因についてより詳細に議論していく。

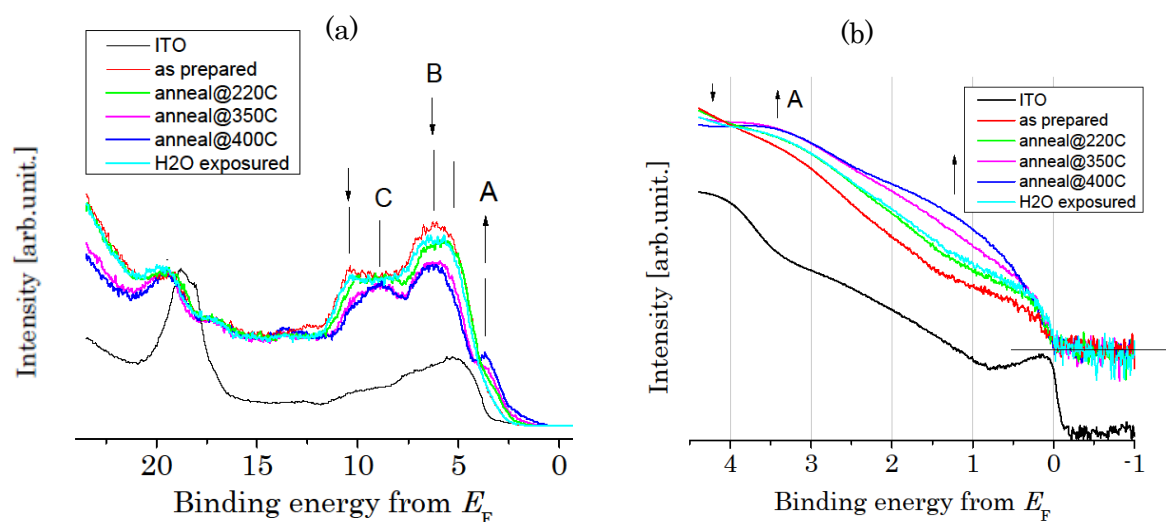


Fig.2 PEDOT-PSS/ITO 電子状態の加熱温度依存・水蒸気暴露によるスペクトル変化
 220°C \sim 400°Cで各 10 時間以上加熱した際、および 220°C加熱後に 1.0×10^2 Pa の H₂O に 2 時間
 曝露した際の PEDOT-PSS/ITO の UPS スペクトルの変化 (a)価電子帯 (Hella) (b)バンドギャ
 プ周辺拡大図(Hella、対数スケール)。測定温度は 20°C。as prepared は加熱操作前の試料のスペ
 クトルを表す。

【参考文献】

- [1] N.Koch et.al. Applied Phys. Lett. 2007, **90**, 043512
- [2] Y.Harada et.al. Chem.Rev. 1997, **97**, 1897-1952
- [3] G.Greczynski, W.R.Salaneck et.al. Elsevier 1999, **354**, 1-2,129-135

4B12

飛行時間型高分解能光電子分光法による有機単結晶のバンド分散測定

(千葉大院融合科学^[1], FUNSOM, Soochow Univ.^[2], 分子研^[3],

Department of physics and Astronomy, Uppsala Univ.^[4])

○佐藤 一至^[1], Steffen Duhm^[2], 嘉治寿彦^[3], 平本昌宏^[3], Nils Mårtensson^[4], Svante Svensson^[4],
上野 信雄^[1], 解良 聡^[1]

Band dispersion measurement of organic single crystal by angle-resolved time of flight spectroscopy

(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.^[1], FUNSOM, Soochow Univ.^[2],

IMS^[3], Department of physics and Astronomy, Uppsala Univ.^[4])

○Kazushi Sato^[1], Steffen Duhm^[2], Toshihiko Kajii^[3], Masahiro Hiramoto^[3], Nils Mårtensson^[4],
Svante Svensson^[4], Nobuo Ueno^[1], Satoshi Kera^[1]

【序論】

有機デバイスの性能を決定する重要な要素のひとつに電気伝導度がある。デバイスの電気伝導度は電極から有機半導体層への電荷注入と有機半導体層で電荷輸送という 2 つの過程によって決定される。しかし有機デバイスにおけるこれらの過程についての理解は無機デバイスと比べて大きく遅れており、有機デバイスを有効に活用する上で大きな課題となっている。

有機半導体における電荷輸送はバンド伝導とホッピング伝導という 2 つの対極的な伝導機構で記述されている。ホッピング伝導は高分解能光電子分光により得られるホール振動結合を解析して求まる再配向エネルギーを元に議論され [1]、バンド伝導は角度分解紫外光電子分光法 (ARPES) によってバンド分散を観測することでその機構の是非を議論できる。測定試料として有機単結晶が理想的であるが、有機半導体材料の高い絶縁性によって帯電現象が起こるため、光電子分光測定が困難であったが、最近、ルブレン単結晶においてバンド分散測定が達成された [2]。

本研究では、光伝導を利用した試料帯電の克服に加え、パルス光源を用いた試料損傷低減、さらに飛行時間型分析器を用いて従来の ARPES と比べて超高効率測定を行い、鉛フタロシアニン (PbPc) 単結晶についてバンド分散の検出に成功し、最高占有分子軌道の結合性・反結合性に起因した位相反転分散関係を捉えた。

【実験】

本研究は HZB ベルリン放射光施設 (BESSYII) ビームライン U125-2SGM にて行った。測定に飛行時間型高分解能光電子分光装置 (Angular-resolved Time of Flight: ArTOF-2) を用いた。ArTOF は試料表面に単色パルス光を照射し、放出される光電子の飛行時間を測定する。高速ディレイライン位置検出器を用いることで、二次元波数空間方向における運動エネルギー分布を同時決定することのできる装置である。エネルギースリットが無いと、取り込んだ電子を高効率に捕獲でき、短時間に分散関係測定を行うことができる。高効率検出器とパルス光の利用により、有機分子試料の損傷および試料帯電の低減にもつながる。

PbPc 単結晶を超高真空中に導入し、入射光 35eV で ArTOF 測定を行った。測定中は試料に光伝導のためのレーザー(480nm)を照射し続けた。

【結果】

測定結果を Fig.1 に示す。Fig.2 に示すように PbPc 分子は薄膜相で二量体化し、結合性、反結合性軌道に起因した HOMO 分裂を示す[3]。結晶相においても HOMO バンドの分裂が観測されることから、同様に二量体を基本格子点として考えることが必要であることがわかる。さらにそれぞれの準位について、分散関係が確認できる。強束縛近似を仮定したフィッティングにより、それぞれの準位で位相が反転していることが見て取れる。これによりバンド幅 $W=0.05\text{eV}$ 、二量体の軌道分裂幅 $2t=0.31\text{eV}$ 、二量体間の移動積分 $t=0.01\text{eV}$ が得られた。

また PbPc 単結晶の X 線構造解析の結果得られた結晶構造を Fig.3 に示す。a 軸方向の分子間重なりは小さく、bc 面方向に結晶成長しており擬 2 次元結晶であることがわかる。この構造から考えると図中に示したような例えば 2 種類の異なる移動積分をもつ二量体を考えることができる。今後理論計算との比較を進める必要がある。

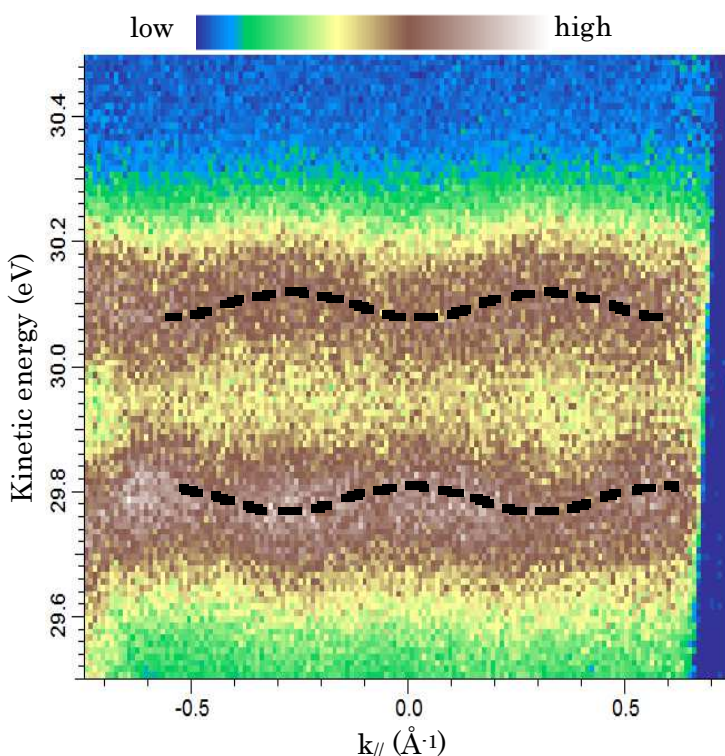


Fig.1 PbPc 単結晶 HOMO 領域の測定結果

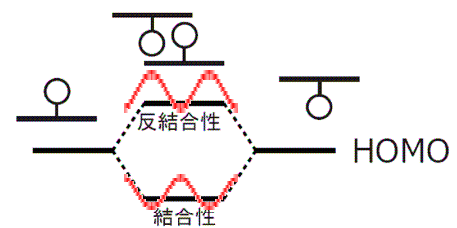


Fig.2 PbPc の HOMO の分裂

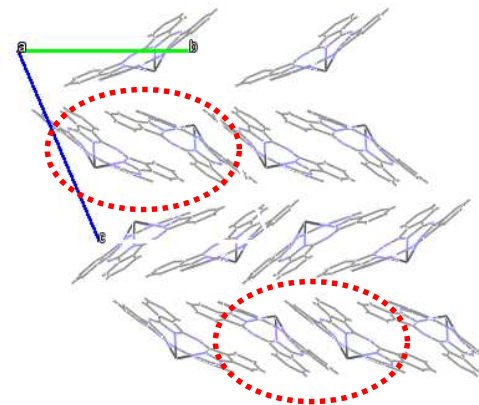


Fig.3 PbPc 単結晶の結晶構造

【参考文献】

- [1] S.Duhm et al. Adv. Mater., 24, 901-905 (2012)
- [2] S.Machida et al. Phys. Rev. Lett., 104 156401 (2010)
- [3] S.Kera et al. Phys. Rev B., 75 121305 (2007)

基板吸着による π 共役系有機分子の擬金属化現象の解明(岩手大工¹, 千葉大院融合²)○細貝拓也¹, 米澤恵一朗², 加藤賢悟², 牧野凜太郎², J. Yang²,
K.R. Koswattage², 上野信雄², 解良聡²

【序】 この10数年、金属表面と π 共役系有機分子の界面に現れる特異な電子準位(界面準位)は、吸着分子を『擬金属化』するだけでなく、各種の有機デバイスの電気特性を飛躍的に向上するなど、基礎・応用ともに大きな注目を集めてきた[1, 2]。その界面準位の起源として、金属基板から吸着分子の最低空軌道(LUMO)への電荷移動が提案されている[3]。これは、Fig. 1(a)に示すような吸着分子の電子親和力(EA)が金属基板の仕事関数(W)より大きい場合(EA > W)、エネルギーレベル差に基づく自発的な電荷移動プロセスとして理解することができる一方、Fig. 1(b)のようなEA < Wの系においても界面準位は度々発見されることが長年の謎にあった[3]。

近年に我々とドイツの国際グループは、EA < Wの系における界面電荷移動を合理的に説明するために、基板との相互作用による分子の π 共役系の拡張現象を提案した[4]。本発表では、この金属/分子界面の物性を制御する新しい概念を紹介するとともに、その発現条件となる分子の化学構造や分子-基板間相互作用の影響などについても報告する。

【実験】 有機試料はペンタセン誘導体(PEN)と3種類のペンタセン誘導体(PFP, P2O, P4O) (Fig. 2)、基板はAuとAg、Cuの単結晶(111)表面をそれぞれ適宜組み合わせて用いた。全ての有機薄膜の作製は真空蒸着法、単結晶試料の調整はArスパッタリングとアニーリング(ca. 673 K)の繰り返しでそれぞれ行った。基板の清浄面の確認には低速電子線回折およびX線/紫外光電子スペクトル法(XPS/UPS)を用いた。実験は3箇所の放射光施設(ESRF (Grenoble), BESSY (Berlin), UVSOR (岡崎市))で行い、界面電子構造をXPS/UPS、分子の吸着構造を垂直入射X線定在波法(XSW)によって評価した。また分散力を考慮した密度汎関数法を用いて、分子の吸着構造および界面電子構造の理論計算を行った。実験内容および理論の詳細は文献[4]を参照されたい。

【結果と考察】 Table IにPEN, PFP, P2O, P4O単分子膜と各貴金属基板(111)界面における電荷移動の有無と分子の吸着距離(括弧内に記載)の結果を示す。界面準位の有無はUPSを用いて確認

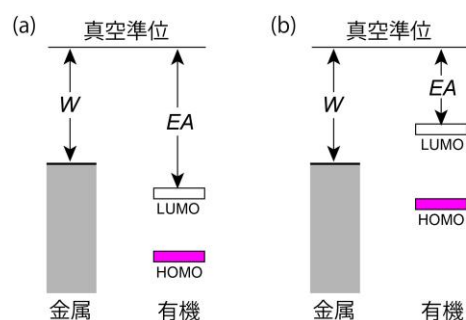


Fig. 1 Schematic comparison of two energy level alignment between organic adsorbate and metal: (a) EA > W, (b) EA < W. For both cases charges can be transferred to LUMO from the metal, as experimental observations.

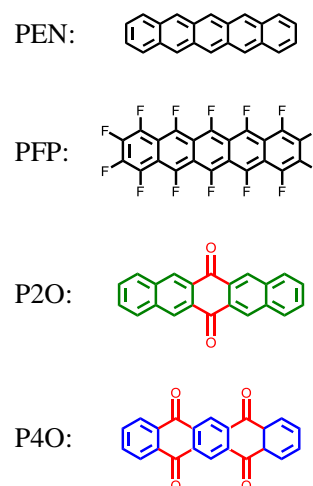


Fig. 2 Chemical structures of the respective molecules.

した。電荷移動由来による界面準位は P2O/Cu(111)、P4O/Ag(111)および P4O/Cu(111)上の系でのみ観測された。それらの界面準位が観測された系では、分子の吸着距離は PEN/Cu(111)を除いていずれも特徴的に小さく(2.69 Å 以下)、基板原子と C 原子の原子半径の和より小さいものであった。さらに界面準位が見られた系では、P2O (または P4O) の置換基である二つ (または四つ) の O 原子が主骨格の C 原子より基板表面に近づいていることが分かり、XPS から O 原子と基板との化学結合を示唆する内殻準位のシフトが観測された。以上の結果は、理論計算において良く再現された[4]。

理論計算で得られた吸着状態における P2O と P4O の立体構造の LUMO の空間分布を調べたところ、本来 C=O 結合によって切れていた主骨格の π 共役系が PEN と PFP のように主骨格全体に渡って分布していることが分かった (Fig. 3)。そこで、分子内の原子間結合距離を調べたところ、P2O と P4O は吸着によって-C=O の二重結合部位の距離が大きくなり、代わりに近傍の C-C 結合部分の距離が小さくなっていることが見出された。すなわち、O 原子が基板との化学結合によって C 原子との結合距離を大きくすることで、O 原子によって分断されていた芳香族連結部分の π 共役系が復元され、PEN や PFP のような主骨格全体に渡るような共役系が実現されていることが理解される。

Table I Observation of charge-transfer state and adsorption distance (unit: Å).

	PEN	P2O	PFP	P4O
Au(111)		No (3.18)		No (3.35)
Ag(111)	No (3.12)	No (3.19)	No (3.16)	Yes (2.69)
Cu(111)	No (2.34)	Yes (2.34)	No (2.98)	Yes (2.25)

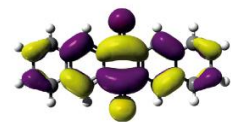


Fig. 3 LUMO of P2O after adsorption

今回の研究によって得られた、 $EA < W$ の系における界面準位の形成メカニズムを以下に説明する[4]。(1) まず通常、有機分子が金属表面に吸着するとプッシュバック効果 (パウリ反発) [5]によって界面電気二重層が発生し、吸着分子の電子準位はエネルギー的に深くシフトするとともに基板との相互作用によって線幅の広がりが起こる。(2) この時、LUMO 準位の裾部分に通常 UPS では検出困難な数の電子が基板から移ることで、フェルミ準位の (準) ピン止めが起こる (PEN と PFP のそれぞれの電子準位接続はこれに対応する)。(3) さらに、P2O と P4O では基板との化学的な相互作用によって、 π 共役系が PEN や PFP と同様な主骨格全体に渡って広がる (共鳴効果)。(4) これによって LUMO が安定化してエネルギー的に再度深くなることで $EA > W$ の関係が実現し、基板から分子の LUMO への更なる電荷移動が起こる (占有状態密度領域の増加 / 界面準位の発現)。PEN および PFP で共鳴効果が起こらないのは、それらの分子の π 共役がすでに主骨格全体に渡っており、基板との相互作用による分子軌道の変化は十分小さいためと考えられる。

発表では以上の π 共役系の拡張現象とともに分子内ヘテロ原子の役割、分子-基板間相互作用の効果、などについて検討した結果も合わせて紹介する。

【参考文献】 [1] H. Ishii, et al., Adv. Mater. 11(1999)605. [2] T. Matsushima, et al., Org. Electronics 12 (2011) 520. [3] S. Duhm, et al., J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 21069. [4] G. Heimel, et al., Nature Chem. 5 (2013) 187. [5] G. Witte, et al., Appl. Phys. Lett., 87 (2005) 263502.

κ -(BEDT-TTF)₂[N(CN)₂]Br を用いた光ゲート型超伝導トランジスタ

(分子研¹, 理研²) ○須田理行^{1,2}, 加藤礼三², 山本浩史^{1,2}

Fabrication of a Photo-gated Superconducting Transistor utilizing κ -(BEDT-TTF)₂[N(CN)₂]Br

(IMS¹, RIKEN²) ○Masayuki Suda^{1,2}, Reizo Kato², Hiroshi M. Yamamoto^{1,2}

【序】

分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂[N(CN)₂]Br (κ -Br)は強相関系に属し、低温で超伝導相とモット絶縁相に隣接した超伝導相を示す。このような強相関物質の電子相関はバンドフイルリングに大きく依存するため、電解効果トランジスタ(FET)構造による静電キャリア注入が物性制御の有効な手法である。これまでに、我々はFET構造を用いた κ -Brへのキャリア注入により有機物質では初めての電界誘起超伝導を見出した[1]。

本研究では、新たなエネルギー源として“光”を用いて超伝導を誘起する光ゲート型超伝導トランジスタの開発を目的とし、フォトクロミック分子であるスピロピラン誘導体の単分子膜上に κ -Brの薄片単結晶を貼り付けた新奇デバイスを開発した。スピロピラン単分子膜がフォトクロミズムに伴って作り出す双性イオンを利用したキャリアドーピングにより、実際に可逆的な光誘起絶縁体/超伝導転移を観測したので報告する。

【実験】

基板には、絶縁性酸化膜をALD(Atomic Layer Deposition)でコーティングしたNbドープSrTiO₃を用いた。この酸化膜を利用して3-aminopropyltrimethoxysilaneによる表面修飾を行った後、アミド結合を介してカルボキシル末端を持つスピロピラン誘導体(Figure 1)の単分子膜を作製した。また、 κ -Br薄片状単結晶(厚さ:~500 nm)は電気分解により成長させた。この結晶を2-propanol中にて基板上に配置した後、溶液から引き上げ乾燥させることで基板上に貼りつけた。得られたデバイスの評価は4端子抵抗測定、SQUIDによる磁化測定などにより行い、紫外光および可視光の照射はクライオスタット中に光ファイバーを導入することで極低温下にて行った。

【結果・考察】

通常、バルクの κ -Brは低温で超伝導体であるが、本デバイス上の κ -Brは極低温まで抵抗値が増加する絶縁体的振る舞いを示した。これは基板と結晶との熱収縮率の差により、冷却過程で基板から結晶に実効的な圧力(負圧)が与えられたためであると考えられる。

このデバイスに対し、2 Kにおいて紫外光を照射したところ、抵抗値は次第に減少し、最終的に転移温度12 Kの超伝導体へと転移した。続く可視光の照射によりデバイスはほぼ初期状態(絶縁体)へと回復した(Fig. 1)。また、これらの抵抗値変化は光照射を止めた後も持続され、紫外光/可視光の照射による絶縁体/超伝導体間の可逆的

スイッチが可能であることが示された。また、SQUID による磁化測定より、シーリングフラクションは紫外光の照射により増大し、可視光の照射により再び初期状態へと回復する可逆的な変化が観測された(Fig. 2)。光照射により増減した超伝導フラクションの体積はバルクとの比較から約 5 %程度と見積もられ、スピロピラン単分子膜のフォトクロミズムに伴い、超伝導フラクションが部分的に発現・消失していることが裏付けられた。

スピロピランは通常、中性の閉環体として存在するが、紫外光によるインドリン環 π - π^* 励起により双性イオンを持つ開環体へと異性化し、可視光による開環体 π - π^* 励起により再び閉環体へと異性化する。実際に本デバイス中のスピロピラン単分子膜においても可逆的光異性化を吸収スペクトルより確認している。本デバイスでは、規則的に配列された単分子膜上の開環体双性イオンが κ -Br 表面における電気二重層として働くことで、電界効果と類似のキャリア注入効果が得られたものと推察される。この時、光照射に伴う内部電界変化は $\sim 8.0 \text{ MVcm}^{-1}$ 程度と見積られ、注入キャリア数は 10^{13} cm^{-2} オーダーに達する。これらの値は、FET 構造を用いた静電キャリア注入と比較しても、遥かに大きな値であり、新奇相転移デバイスとしての有効性が示されたものと考えられる。

当日の講演では、光誘起超伝導現象の詳細に加えて、電界効果と光照射効果を併用したデュアルゲート動作などについても報告する予定である。

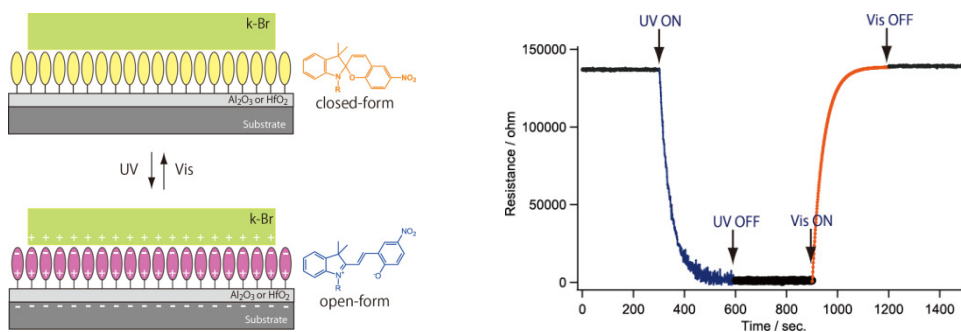


Fig. 1 Schematic illustration for the device structure (left) and photo-induced effects on the device resistance (right).

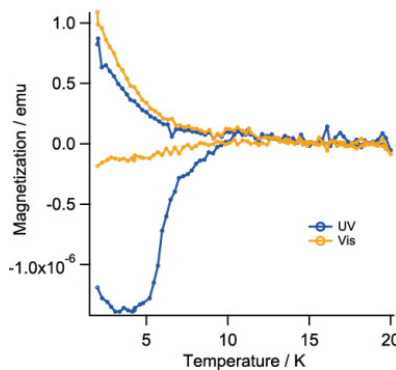


Fig. 2 Temperature dependence of the magnetization after UV and visible irradiation.

AFM によるシトクロム c_3 分子の電気伝導測定

(阪大院理¹, 福井大院工², 兵庫県立大院生命理³) °角田 早¹, 山口 晴正¹, 蔡 徳七¹,
平野 義明², 鈴木 雅之³, 樋口 芳樹³, 松本 卓也¹

Conductance of cytochrome c_3 molecule probed by conductive AFM

(Osaka Univ.¹, Fukui Univ.², Univ. of Hyogo³) °Saki Sumida¹, Harumasa Yamaguchi¹,
Dock-Chil Che¹, Yoshiaki Hirano², Masayuki Suzuki³, Yoshiki Higuchi³, Takuya Matsumoto¹

【序】電子伝達タンパク質シトクロム c (Cyt c) はヘム鉄の酸化還元反応 ($\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$) に基づいて電子輸送を行う分子であるため、電子機能有機材料としてとりあげられ、多くの実験が行われてきた。タンパク質は生体内で数個-数十個の複合体で機能しているため、電子伝達機能を調べるには、単一もしくは少数分子の電気伝導測定が必要である。単一・少数分子での電気伝導測定を行うことで、生体分子の電子伝達に関する理解が深まり、生体分子は高確率な電子機能有機材料として生体系を模倣した機能を持つ分子素子への応用が期待できる。我々は少数分子の I-V 測定により、Cyt c は閾値特性を示すことを報告し、2PyS の自己組織化単分子膜 (SAM 膜) で接合したときの閾値が 0.5 V 程度であることを示した。今回、電子伝達タンパク質の中でも Cyt c_3 に着目した。Cyt c_3 は 1 分子中にヘム鉄を 4 つ有する構造を持つので、効果的な電子輸送が期待できる。AFM を用いて、Cyt c_3 分子の I-V 測定を行った。

【実験】真空蒸着法を用いて、劈開したマイカ基板表面に Au (1,1,1) 清浄表面を作成した。この基板をオゾン-UV 処理をした後、2,2'-PySSPy の 1mM エタノール溶液中に 20 時間浸透し、2PyS の SAM 膜による表面修飾を行った。この基板の上に Cyt c_3 (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 水溶液を滴下し、30 分放置した後、余分な溶液を除去・乾燥し、Cyt c_3 の吸着を行った。AFM を用いて、窒素雰囲気中で様々な負荷力での I-V 測定を行った。探針には基板と同様に 2PyS の SAM 膜による表面修飾を行った Au-coat カンチレバーを用いた。

【結果と考察】Fig.2 に 10~100 nN までのさまざまな負荷力で Cyt c_3 の I-V 特性を測定した結果を示す。

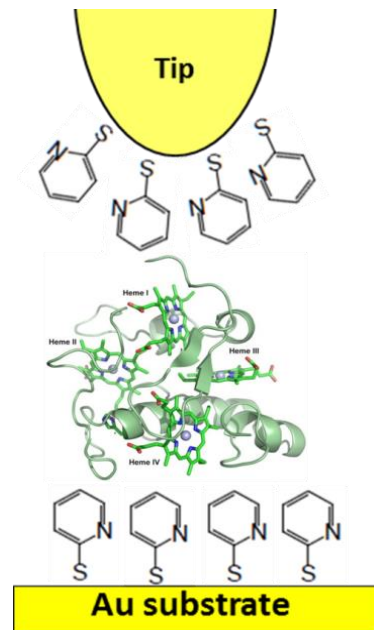


Fig.1 Cyt c_3 の I-V 測定

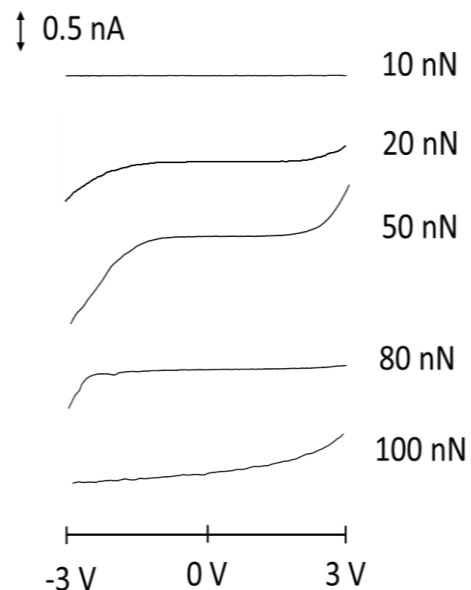


Fig.2 Cyt c_3 のさまざまな負荷力での I-V 特性

10 nN では負荷力が小さく、有意な I-V 特性が観測されなかった。20~50 nN での I-V 曲線は電流値は増大するが、ほとんど同じ線形を示した。80 nN 以上では I-V 曲線の形状が大きく変化し、100 nN では 0 V でもオーミックなコンダクタンスが観測された。これは Cyt c_3 に大きな負荷がかかったために、タンパク質が変性し、電極間の直接トンネリングが起こった結果と考えられる。Fig.3 に 20 nN の負荷力で Cyt c_3 の I-V 特性を測定を繰り返し行った結果を示す。各測定で電流値はゆらぐが、閾値はほぼ 1.0 V 程度で再現性があった。SAM 膜

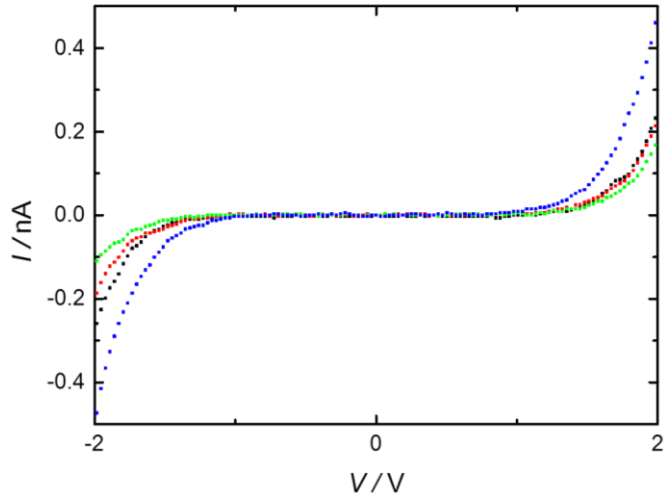


Fig.3 Cyt c_3 の負荷力 20 nN での I-V 特性

のみでの測定を行った場合には閾値は観測されなかったため、観測した閾値は Cyt c_3 に由来すると考えられる。

今回の実験で得られた既に報告した Cyt c_3 の閾値 1.0 V は、Cyt c 分子の閾値電圧 0.5 V より著しく大きいことが判明した。Fig.4 にバイアス電圧 0 V のとき(a)および Cyt c と Cyt c_3 のそれぞれの閾値電圧をかけたとき(b),(c)のエネルギー図を示した。電極-チップ間の中央にそれぞれの酸化還元中心があるとしたとき、酸化還元中心(RC)が電極のフェルミ準位と一致するには、エネルギー差の2倍のバイアス電圧が必要である。Cyt c_3 と Cyt c の酸化還元電位は Cyt c_3 のほうが約 0.25 V 低いことが電気化学による研究で既に報告されている。エネルギー図では Cyt c よりもさらに 0.25 V 高い位置に Cyt c_3 の酸化還元中心がくるため、閾値が大きくなったと考えられる。

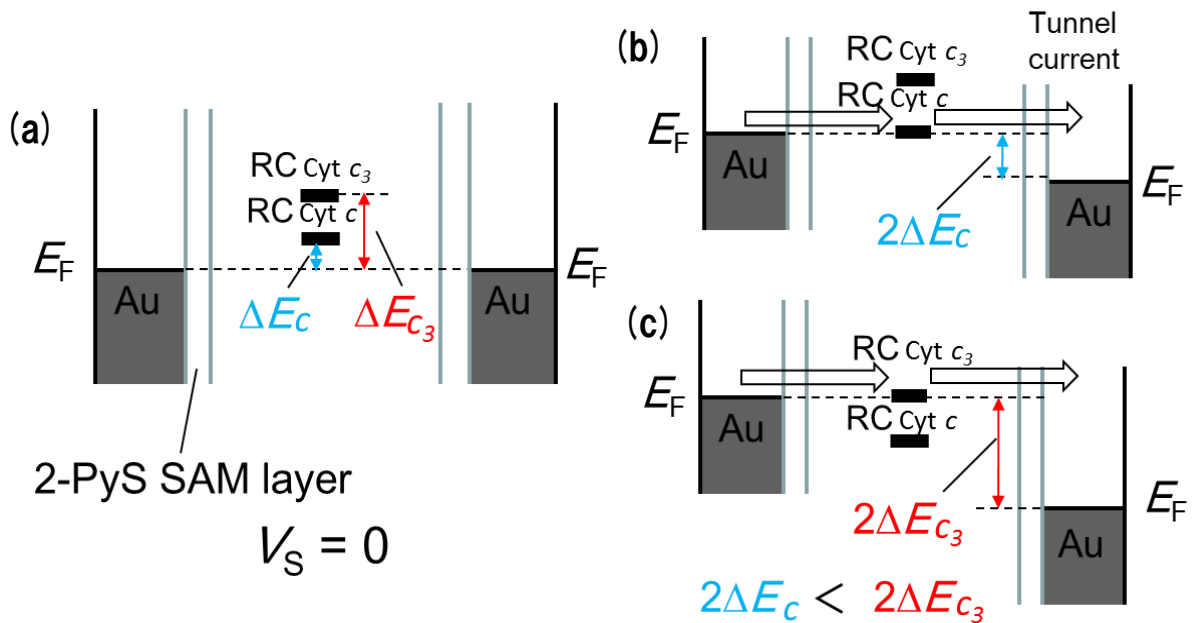


Fig.4 Cyt c と Cyt c_3 の酸化還元中心のトンネリングのエネルギー図

4B17

自己集積化したパイスタック分子の電荷輸送特性

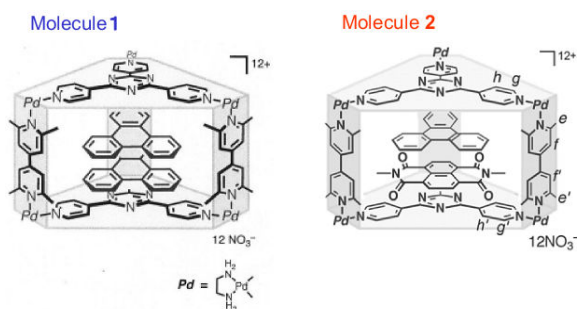
(東工大院・理工 1, 東大院・工 2) ○ 藤井 慎太郎¹, 金 相殷¹,
木口 学¹, 大須賀 孝史², 村瀬 隆史², 藤田 誠²

Charge Transport through Self-Assembled π -Stacked Molecules

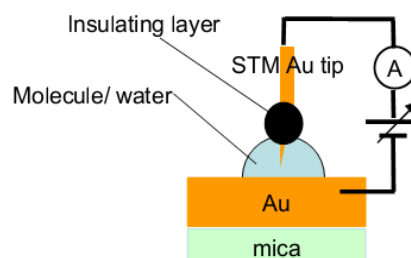
(Tokyo Inst. of Tech. 1, Tokyo Univ. 2) ○ S. Fujii¹, S. Kin¹, M. Kiguchi¹,
T. Osuga², T. Murase², M. Fujita²

【序】

π 共役分子が集積化した π スタックを介した電気伝導は、有機エレクトロルミネセンスや有機太陽電池などの有機電子デバイス中の電荷輸送過程において重要な役割を担っている。これまで、我々の研究グループでは、単分子レベルでの電荷輸送に着目し、かご型骨格中に自己集積化した π スタック分子 [1] の電気伝導特性を報告してきた [2]。これまでの研究ではホモ積層した対称型パイスタック分子が注目されてきたが、本研究では二種類のパイ共役分子（トリフェニレンおよびナフタレンジイミド）がヘテロ積層した非対称型のパイスタック分子（図 A） [3] を介した電荷輸送特性の解明を目的とした。



図A. かご型骨格中に自己集積化したパイスタック分子、(1) ホモ積層 (2) ヘテロ積層



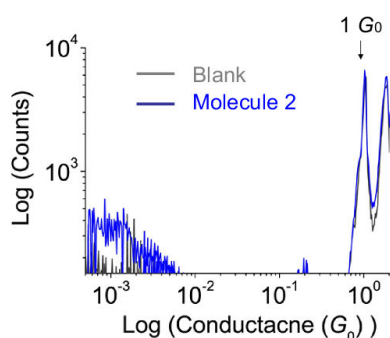
図B. 電気伝導度計測セットアップの模式図

【実験】

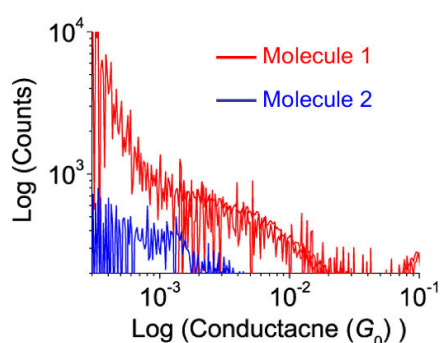
マイカ上に金を真空蒸着し、約 350°C で 2 時間アニーリングすることで金基板を作製した。この金基板に目的分子の 0.5~5mM 水溶液を滴下し、溶液環境下、絶縁膜でコートした金探針と金基板の点接触と破断を繰り返すことで、分子接合の作製を行った (図 B)。ブランクテストとして、目的分子を含まない純溶媒環境下で同様の単原子接合の作製も行った。電気伝導度は印加電圧 20-50mV で計測した。

【結果と考察】

図Cに2220回の電気伝導度計測から構築されたブランクおよび分子(2)のコンダクタンスヒストグラムを示す。黒線で示すように、ブランクでは金の単原子接合の形成に対応する $1 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h$, $e =$ 電気素量、 $h =$ プランク定数)のピークが観察され、 $1 G_0$ 以下のコンダクタンス領域には優位なコンダクタンス分布は見られなかった。一方、青線で示すように、分子(2)の存在下では $1 G_0$ 以下のコンダクタンス領域に、分子接合形成に由来すると考えられるコンダクタンス分布が観察された。図Dに $3 \times 10^{-4} \sim 10^{-1} G_0$ 領域を拡大したコンダクタンスヒストグラムを示す。分子(1)および分子(2)は、それぞれ $\sim 10^{-2} G_0$ および $\sim 10^{-3} G_0$ の領域に優位なコンダクタンス分布が確認できる。



図C. ブランク(黒線)および分子2(青線)のコンダクタンスヒストグラム、2220回の電気伝導度計測から構築、(100 bins per decade)

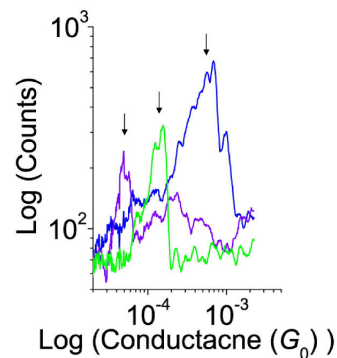


図D. 分子1(赤線)および分子2(青線)のコンダクタンスヒストグラム、2220回の電気伝導度計測から構築、(100 bins per decade)

分子(2)について、 $\sim 10^{-3} G_0$ の領域に注目してコンダクタンスヒストグラムを精査すると、 $5 \times 10^{-5} G_0 \sim 10^{-3} G_0$ の領域に複数のピーク構造を持つことが分かる。その原因として、(i)架橋分子数の違い、(ii)金電極と分子の結合様式の違い、(iii)電子ドナーであるトリフェニレンおよび電子アクセプターであるナフタレンジイミドの、印加バイアス方向に対する積層順序の違い(整流特性)などが考えられる。当日は、走査型トンネル顕微鏡によるパイスタック分子の表面構造観察の結果も踏まえ、これらの解釈について議論したい。

【文献】

- [1] Y. Yamauchi, M. Yoshizawa, M. Akita, M. Fujita, "Engineering Double to Quintuple Stacks of a Polarized Aromatic in Confined Cavities" *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 960-966
- [2] M. Kiguchi, T. Takahashi, Y. Takahashi, Y. Yamauchi, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, "Electron Transport through Single Molecules Comprising Aromatic Stacks Enclosed in Self-Assembled Cages" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 5708-5711. M. Kiguchi, J. Inatomi, Y. Takahashi, R. Tanaka, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe, "Highly Conductive $[3 \times n]$ Gold-Ion Clusters Enclosed within Self-Assembled Cages" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 6202-6205.
- [3] T. Murase, K. Otsuka, M. Fujita, "Pairwise selective formation of aromatic stacks in a coordination cage" *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 7864-7865.



図E. 分子2のコンダクタンスヒストグラム、それぞれ111回の電気伝導度計測から構築、(100 bins per decade)

炭素繊維-エポキシ樹脂界面の接着に関する分子論的研究

(九大先導研) ○瀬本 貴之, 辻 雄太, 田中宏昌, 吉澤 一成

Molecular study on adhesion between carbon fiber and epoxy resin

(IMCE, Kyushu-Univ.) ○Takayuki Semoto, Yuta Tsuji, Hiromasa Tanaka,

Kazunari Yoshizawa

【緒言】炭素繊維複合材料は軽量かつ高強度の高性能材料であり、金属に代替する材料として航空産業や自動車産業をはじめとする多くの工業分野で用いられている。その強度は炭素繊維と母材であるエポキシ樹脂等の高分子との接着性に強く依存する。炭素繊維の接着性に関する多くの実験的研究が行われており、酸化的表面処理により表面に生じたヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボニル基、エーテル基、エステル基などの酸素原子を含む官能基が接着性を高めることが明らかとなっている[1,2]。しかしながら、それぞれの官能基が母材の高分子とどのように相互作用するのかは解明されていない。炭素繊維表面での接着機構や、酸化処理によって表面に生じた官能基の影響を理論的に解明することは、接着性を高めるための表面処理の技術に非常に有用な知見を与えると考えられる。本研究では炭素繊維とエポキシ樹脂との接着相互作用を量子化学計算に基づいて分子論的に解析する。

【計算方法】計算を実行するにあたり、炭素繊維表面をグラファイトの(110)面（アームチェア末端）でモデル化した。この表面をヒドロキシル基及びカルボキシル基で修飾した表面モデルをそれぞれ構築した。更に、表面に吸着した水分子の影響も考慮した。これらのグラファイト表面とエポキシ樹脂からなる接着モデルの構造を、量子化学計算プログラム CASTEP を用いて最適化した。計算には GGA-PBE 法を用い、系には周期境界条件を適応した。最適化構造をもとに発表者らが開発した手法[3-6]を用いて、炭素繊維・エポキシ樹脂間にはたらく接着力を理論的に評価した。

【結果および考察】図1に接着モデルの最適化構造を示す。接着モデルの最適化構造から炭素繊維表面のヒドロキシル基やカルボキシル基がエポキシ樹脂のヒドロキシル基と水素結合を形成して安定化することが明らかとなった。接着界面の結合エネルギーはヒドロキシル化された表面では 13.8 kcal/mol、カルボキシル化されたものでは 19.1 kcal/mol であった。両者の差は水素結合の数によるもので、より構造的自由度の高いカルボキシル基の方がより多くの水素結合を形成できるためだと考えられる。エポキシ樹脂分子モデルを最適構造の位置から炭素表面に対して垂直方向に引き離していき、変位 Δr に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットをポテンシャル曲線に近似し、その微分から図2に示す接着力-距離曲線を

得た。最大接着力はヒドロキシル化、カルボキシル化された表面についてそれぞれ 0.52 nN、0.70 nN であり、カルボキシル化された表面の方が強い接着力を示す。得られた結果は過去の研究とよく一致し、この系の接着は水素結合に支配されているといえる[7]。

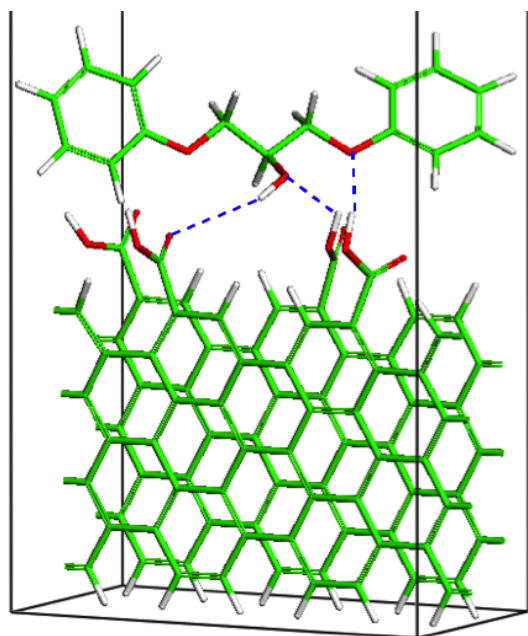


図 1. 接着モデルの最適化構造

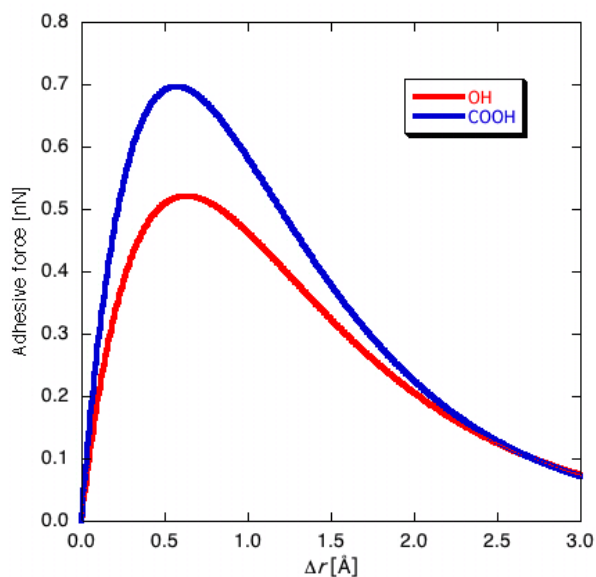


図 2. 接着力-距離曲線

【文献】

- [1] Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. *Carbon* **1996**, *34*, 983.
- [2] Park, S.-J.; Kim, B.-J. *Mater. Sci. Eng. A*, **2005**, *408*, 269.
- [3] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 *68*, 72 (2011).
- [4] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.
- [5] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, *48*, 144 (2012).
- [6] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 672.
- [7] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem.* submitted.