

## 気液界面における高配向性分子ナノシートの形成過程解明

(<sup>1</sup> 阪府大ナノ科学材料セ, <sup>2</sup>JST-さきがけ, <sup>3</sup>ESRF)

○牧浦 理恵<sup>1,2</sup>, Konovalov Oleg<sup>3</sup>

## Formation study on highly-oriented molecular nanosheets assembled at air/liquid interfaces

(<sup>1</sup>Osaka Prefecture University, <sup>2</sup>JST-PRESTO, <sup>3</sup>ESRF)

○Rie Makiura<sup>1,2</sup>, Oleg Konovalov<sup>3</sup>

### 【諸言】

原子・分子スケールの厚みを有する2次元ナノシートは、その次元性に由来した特殊な電子状態など基礎物性研究の観点、および分子デバイスへの適用という応用の面で注目を集めている。これまでにグラフェンをはじめ、金属酸化物や有機ポリマーの2次元ナノシートの報告がなされており盛んに研究が行われている。一方で、有機分子が金属イオンとの配位結合を介し連結した3次元ネットワーク構造を有する配位高分子は、様々な金属イオンと有機配位子の組み合わせが可能なことから設計性や物質群としての多様性に優れ、多くの新規化合物が合成されている。しかしながら、これまでに報告されている配位高分子のほとんどが単結晶もしくは微結晶粉末状態であり、溶媒に不溶で加工が難しい。応用利用を検討する際には、サイズや形状の制御、基板上への成膜が必須である。これまでに著者らは、液面を利用して配位高分子ナノシートを形成し、それを積層することで結晶性で且つナノスケールで膜厚が制御された配位高分子薄膜の作製に成功している。今回、分子1層の厚みを有する大面積の配位高分子2次元ナノシートを得ることを目的に、気液界面におけるナノシートの形成過程を明らかにしシート作製時の種々の条件が分子の配列状態にどのような影響を及ぼすかを詳細に調べた。

### 【実験】

PTFE製のトラフを硝酸銅水溶液で満たした後、その表面にカルボキシル基を有する金属ポルフィリン(MTCPP)の溶液を展開した。表面圧を測定しながら液表面をバリアで圧縮することによりMTCPP-Cuナノシートを作製した。放射光X線を用いたその場X線回折(XRD)測定により( $\lambda = 1.549 \text{ \AA}$ , ESRF, France)、液面上に形成したナノシートの面内(in-plane)

XRD測定および反射率測定を行った(Fig. 1)。液面の振動を抑えるためにトラフを2重の

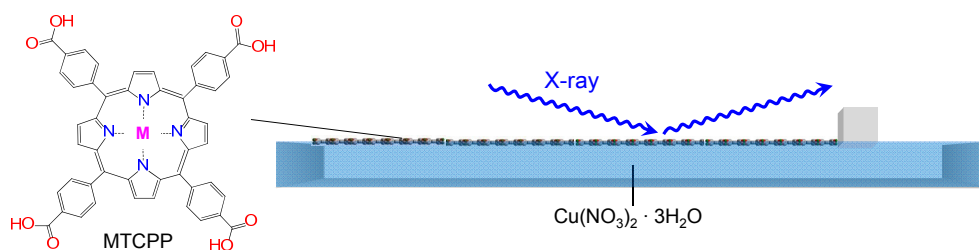
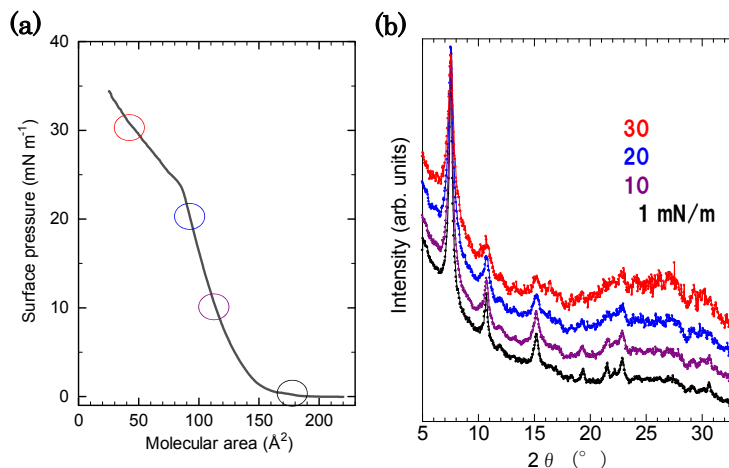


Fig. 1 Schematic image of *in-situ* XRD measurements at the air/liquid interface.

防振台の上に設置した。また、溶液の蒸発により液面変化を防ぐためトラフ全体をカプトン製のカバーで覆い水蒸気を含むヘリウムで満たし XRD 測定を行った。さらに、液面上のナノシートの形成状態を Brewster Angle Microscopy (BAM) を用いて観察した。

### 【結果・考察】

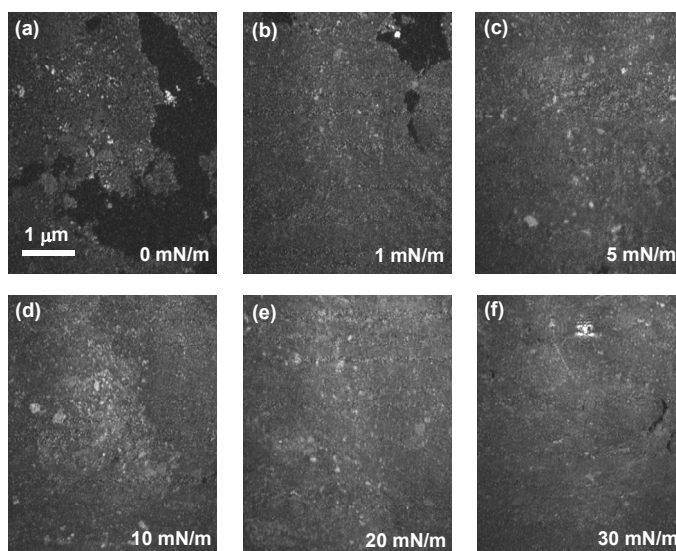
MTCPP を液面に展開後、表面をバリアで圧縮する過程において平均分子占有面積 (a) に対する表面圧 ( $\pi$ ) の変化 ( $\pi$ -a isotherms) を測定することでナノシートの形成過程を調べた (Fig. 2a)。平均分子面積が 150 Å<sup>2</sup> 辺りから表面圧の急激な上昇が見られ、液面上で連続膜が形成されていることが示唆された。分子の配列状態に関して詳細に調べるために表面圧の異なるいくつかの点において in-plane XRD



**Fig. 2 Structural evolution of the MTCPP-Cu nanosheets. (a)  $\pi$ -A isotherm. (b) GIXRD ( $\lambda=1.549$  Å) profiles with change in surface pressure.**

測定を行った (Fig. 2b)。表面圧が 0 mN/m の状態においても結晶性に由来する反射ピークが観測されたことから、液面上で MTCPP と金属イオンとの間に配位結合が生じ、表面の圧縮なしに自発的に結晶性のナノシートが形成されていることが示唆された。

次に、BAM により観察した液面上のナノシートを Fig. 3 に示す。表面圧が 0 mN/m の時には分子シートのドメインが見られると同時に、ナノシートの存在しない下層液面 (黒色部) も見られる (Fig. 3a)。表面を圧縮し表面の上昇に伴いナノシートの被覆率が上がり (Fig. 3b)、5 mN/m においては下層液面は見られなかったことから液表面は全体にわたりナノシートで覆われていることが示唆された (Fig. 3c)。さらに表面を圧縮した際には、10 mN/m (Fig. 3d) および 20 mN/m (Fig. 3e) においては大きな変化が見られなかったが、30 mN/m (Fig. 3f) においては亀裂の発生が見られた。このことから、配位高分子ナノシートは分子展開直後、表面圧縮なしに形成され、表面圧縮に伴いシートドメインがより密集していくが、さらなる圧縮はシートの崩壊を導くことが示唆された。当日は、この形成過程に関する知見をもとにナノシート形成手法を改良し得られた大面積のナノシートについても報告する。



**Fig. 3 Brewster angle microscopy (BAM) images of the nanosheets at the air/water interface captured during compression. (a) After spreading PdTCPP units and before surface compression at 0 mN/m, (b) at 1 mN/m, (c) at 5 mN/m, (d) at 10 mN/m, (e) at 20 mN/m and (f) at 30 mN/m.**