

2B11

和周波発生分光による毛髪モデル界面、およびカチオン性界面活性剤吸着状態の解析 (産総研) ○宮前孝行

Surfactant adsorbed human hair model interfaces probed by sum-frequency generation spectroscopy
(AIST) Takayuki Miyamae

【序】ヘアケア製品として日常使用されるコンディショナーの主要成分は、カチオン性界面活性剤と高級アルコールで形成されるカチオン性会合体であり、これらは洗髪時に毛髪表面に吸着し、カラーリングやパーマメントなどの化学処理やブラッシングなどによる毛髪表面のダメージ部分を補修し、乾燥時における毛髪の滑らかさや指通り、櫛通りの向上を目的として配合されている。このカチオン性会合体がどのように毛髪のダメージ部位に吸着しているのかを分子レベルで明らかにするために平面基板上に構築した毛髪モデル表面[1]を用いて和周波発生(SFG)分光によりその場計測を行った。毛髪表面モデル基板としては、ダメージを受けた毛髪表面に多く見られるアミド基やスルホン基を有するシランカップリング剤を石英基板に固定化したものをダメージ毛髪モデルとして用い[1]、大気中での乾燥状態、コンディショナー希釈液浸漬時、すすぎ後の基板を超純水に浸漬時、さらに乾燥後のそれぞれについて SFG 分光測定を行い、吸着状態の検討を行った。組成を変えたコンディショナーの希釈液、さらにアニオン性ポリマーを添加したコンディショナー希釈液を用いた場合のそれぞれについて、毛髪ダメージモデル表面へのカチオン性界面活性剤の吸着挙動の違いについて報告する。

【実験】SFGの測定はピコ秒モードロックNd:YAGレーザーを光源とし、AgGaS₂上でLBO結晶からのOPO/OPGとYAGの基本波の差周波により波長可変の赤外光(4000 cm⁻¹–1000 cm⁻¹)を取り出し、これと532nmの可視光を表面法線方向からそれぞれ50°と70°で入射し、発生した和周波をフィルターと分光器を通した後、光電子増倍管により検出した。水溶液との接触界面のSFG測定は、図1に示すように毛髪モデル無水石英基板を、水溶液を満たしたセルにのせて基板越しに界面の測定を行った。

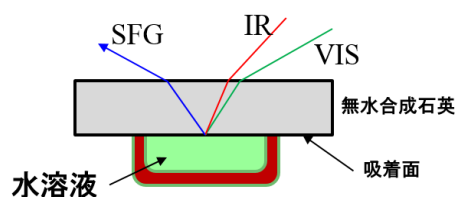


図 1 毛髪モデル表面への界面活性剤吸着状態観察のための試料配置

【結果と考察】毛髪表面はキューティクル(cuticle, 毛小皮)と呼ばれ、色素のない透明な細胞から成り、厚さ約 0.5～1.0 μm、長さ約 50 μm で、健康な毛髪では 6～8 枚が密着して重なり合っている。キューティクルの最外部は outer β-layer (F-layer)と呼ばれ、epicuticle と呼ばれる蛋白質層とエステル結合あるいはチオエステル結合した脂肪酸が毛髪最表面を被覆している。コンディショナー成分の違いによるカチオン性会合体の吸着状態の違いを検証するために、ダメージ毛髪のモデル表面として末端にアミド基を有する 3-ureidopropyltriethoxysilane (UPTES)膜に対して、(1) 1-octadecanol (C₁₈H₃₇OH)を含むコンディショナー希釈液浸漬時、(2) 1-octadecanol と 1-docosanol (C₂₂H₄₅OH)を含むコンディショナー希釈液浸漬時、および(3) (2)にアニオン性ポリマー(hydroxyethyl acrylamide, acrylic acid 共重合体)を混合したコンディショナー希釈液それぞれに浸漬した際の希釈液浸漬中、超純水中、乾燥後の SFG スペクトルを示す。C₁₈H₃₇OH のみを含む希釈液

浸漬時には SFG スペクトルの強度が弱くなり、メチル基は顕著には見られず、洗浄後に超純水に浸漬しても大きな変化は見られない。乾燥後はメチル基由来の 2880 cm^{-1} と 2945 cm^{-1} のピークが見られていることから、希釈液と超純水浸漬時にはカチオン性会合体はランダム配向に近い状態で吸着しており、乾燥後の表面にはゆるく配向したカチオン性会合体が吸着していることがわかる。一方、高級アルコール 2 種類を含む希釈液にこの基板を浸漬しながら測定すると、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ のみを含む希釈液では顕著には現れなかった、 2880 cm^{-1} と 2945 cm^{-1} のカチオン性会合体に由来するメチル末端のピークが明瞭に現れてくる。超純水で洗浄することでこのメチル基のピークは弱くなるが、乾燥後はメチル基由来のピークが顕著に強く見られていることから、高級アルコール 2 種類を含む希釈液に浸漬するとカチオン性会合体がよく配向してアミド化表面に密に吸着していることがわかる。

さらにアニオン性ポリマーを混合したコンディショナー希釈液の場合、希釈液浸漬時の SFG スペクトルはアニオン性ポリマーを含まないものと大差はないが、洗浄後に超純水に浸漬しながら測定した SFG スペクトル(図 2(c)青)の強度は希釈液浸漬時(図 2(c)赤)に比べほとんど減少しておらず、洗浄しても吸着初期の膜構造を保持していることがわかる。これらの結果から、①高級アルコール 2 種類を含む希釈液のほうが、1 種類だけの希釈液に比べてカチオン性会合体がアミド表面に対して安定な膜を形成して吸着している。②アニオン性ポリマーが入ることで、このポリマーがアミド末端を持つ表面に優先的に吸着し、その上にカチオン性会合体が吸着することにより洗浄しても膜構造が崩れず安定して吸着膜を形成し、乾燥後もその構造を保持している、ということが明らかとなった。

当日は同じくダメージ毛髪表面に存在するスルホン酸基を有する表面に対してのカチオン性会合体の吸着状態についても合わせて報告する予定である。

[謝辞] 本研究は、ライオン株式会社機能科学研究所並びにライオン株式会社ビューティケア研究所との共同研究の成果です。

[参考文献]

[1] 大石泉, 第 64 回コロイドおよび界面化学討論会 (2013 年 9 月 18 日).

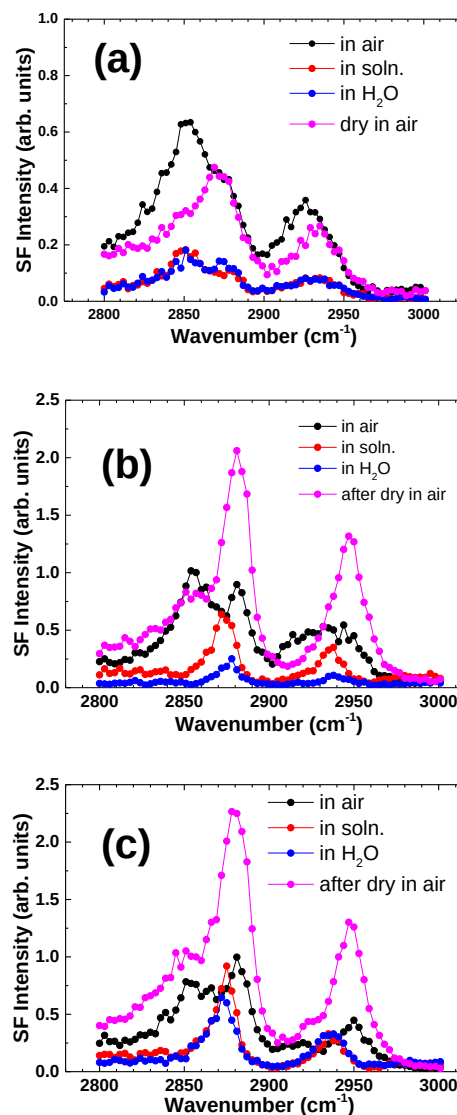


図 2 (a) $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$ を含む希釈液浸漬時、(b) 2 種類のアルコールを含む希釈液浸漬時、および(c) (b)にアニオン性ポリマーを混合した希釈液に浸漬した際の希釈液浸漬中、超純水中、乾燥後の SFG スペクトル

Collaborative molecular dynamics and SFG study on the interface of organic carbonate liquids

(Department of Chemistry, Tohoku Univ.¹, Catalysis Research Center, Hokkaido Univ.², Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto Univ.³)

○ Lin Wang^{1,3}, Qiling Peng², Shen Ye^{2,3}, and Akihiro Morita^{1,3}

[Introduction] Organic carbonates, such as propylene carbonate (PC) and dimethyl carbonate (DMC), are widely employed as electrolytes in modern lithium ion batteries due to their wide electrochemical window. The performance of the solvents is largely related to the interface to the electrodes. However, it is generally a challenging task to investigate the details of solvation structure at electrode-electrolyte interfaces.

Sum frequency generation (SFG) spectroscopy has been shown to be a powerful tool to investigate various interface structures. It also provided unique opportunities to understand the electrode-electrolyte interface structure in a molecular level. Recently, several experimental SFG studies of electrode/electrolyte interfaces have been reported.^[1-2] However, it is well known that the observed SFG spectra are often not amenable to intuitive interpretation, and reliable theoretical support is strongly desirable to fully extract microscopic information from the SFG spectra.

In this work, we investigate the vapor liquid interface structure of PC, DMC and their mixture using both MD simulation and SFG spectra.^[3] This work provides detailed understanding of the SFG spectra and interface structure of organic carbonates in a molecular level and will guide to the future work of solid-liquid interfaces in battery systems.

[Model and Method] First, we take PC as an example and build a flexible and polarizable model from *ab initio* calculations. Flexible model is described by natural internal coordinates, while polarizable model is described by the charge response kernel (CRK) theory. CRK calculation has already been implemented into the Gaussian09 program by us, which is readily applied to various systems. Force constants of the intra-molecule potential are derived by fitting to the molecular Hessian in quantum mechanical (QM) calculations. Partial charges and CRK are also calculated at the B3LYP/aug-cc-pVTZ level. After the validation of the PC model thus constructed, the whole procedure to generate model is then directly transferred to the DMC case.

[Results and Discussion] First, MD simulations for bulk PC liquid are carried out to validate the performance of the presented PC model. The calculated molecular properties, such as density and heat of vaporization, are in good agreement with experimental results.

IR and Raman spectra are also calculated and compared with experimental data. The calculated results show good agreement with experimental data, especially for C=O stretching part around 1800 cm⁻¹. By implementing a Morse potential to describe the C=O stretching, we

successfully reproduced the red-shift of the C=O peak from that in the gas phase ($\sim 1860\text{ cm}^{-1}$) to the condense phase ($\sim 1800\text{ cm}^{-1}$). And also the relative intensity between C=O stretching and C-H stretching is reproduced in both the IR and Raman spectra.

After the validation, the PC model is readily implemented into interface calculation. The calculated SFG spectra of *ssp* and *sps* polarizations around C=O stretching region are shown in Figure 1. The non-resonant background is properly assumed for both *ssp* and *sps* polarizations. The molecular orientations of PC were investigated at varying depth coordinate $\hat{z}$ from the Gibbs surface ($\hat{z}=0$), and the calculated results are represented in Figure 2 by two angles. As shown in the inset, θ_{nor} is the angle between surface normal and the normal vector to the molecular plane including the carbonyl group (red arrow), and θ_{CO} is the tilt angle of C=O bond from the surface normal. Figure 2 shows that PC molecules tend to orient themselves with their carbonyl group parallel to the interface and methyl group toward the vapor phase. Detailed analysis of the SFG spectra of PC, DMC and their mixtures will be discussed in the presentation.

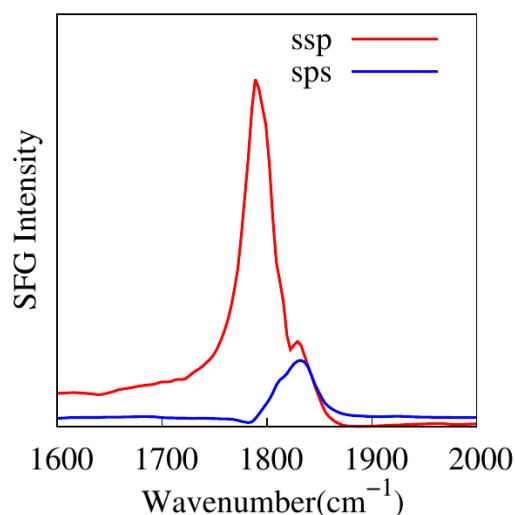


Fig. 1. Calculated *ssp* and *sps* polarized SFG spectra of PC liquid interface.

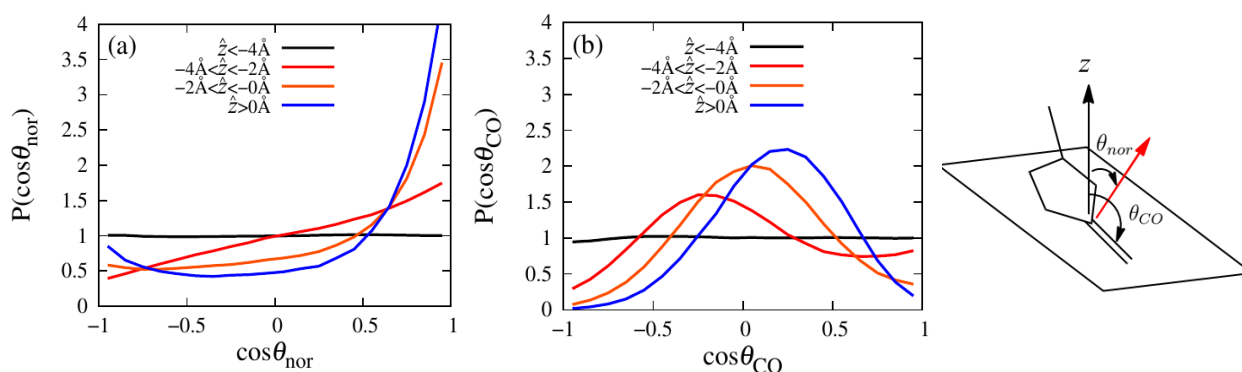


Fig. 2. Probability distribution of (a) $\cos\theta_{\text{nor}}$ and (b) $\cos\theta_{\text{CO}}$ of PC in various depths from interface. The definition of the two angles are illustrated in the inset.

[References]

- [1] H. Liu, Y. Tong, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 20531–20534
- [2] L. Yu, H. Liu, Y. Wang, N. Kuwata, M. Osawa, J. Kawamura, S. Ye. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5753–5756
- [3] L. Wang, Q. Peng, S. Ye, A. Morita, to be submitted.

液体界面の構造、分光、輸送の理論研究

(富山大院理工) ○石山達也

Theoretical Study of Structure, Spectroscopy,
and Transport at Liquid Interfaces

(University of Toyama) Tatsuya Ishiyama

液体界面は、海塩エアロゾル表面での大気化学反応、あるいはキャビテーションバブルなどの気泡振動など、理工分野の諸問題において重要な役割を果たしている。本研究はこれまで、水をはじめとする液体界面の分子構造(分子配向、水素結合構造、イオン分布)、界面選択的振動和周波(VSFG)スペクトル、あるいは蒸発・凝縮にともなう界面質量輸送の諸問題を分子動力学(MD)シミュレーションにより明らかにしてきた。気液界面に存在する分子は、液体に半分埋もれているような不均質環境場にあるので、バルクとは異なる特異な構造を形成する。例えば、気/水界面では、水は 1 つの OH を水素結合させ(H-bond OH)、もう 1 つの OH を気相側に突き出す(Free OH)構造をとる。そこにイオンを混在させると、例えば分極率や分子サイズが大きい I⁻のような柔らかいアニオンやヒドロニウムイオン(H₃O⁺)は界面で安定になり、一方 Na⁺のような硬いカチオンやヒドロキシイオン(OH⁻)は界面で不安定になることにより界面特有のイオン分布を形成する。それにより水溶液界面では電気二重層が形成され、その電場に影響を受けた水分子は特有の配向構造、水素結合構造を示す。このような界面分子構造の描像は、これまで実験や理論計算で容易に得られるものではなかった。実験で観測される VSFG スペクトルは界面構造に起因した複数のピークの重なる結果発生するので、それらを一意的に分解する方法がなく、特に水溶液界面での帰属が困難であった。また、MD シミュレーションでは、計算で用いる分子モデルの精度により、得られる結果が異なることもあった。界面研究で我々がスペクトル計算に重点をおいてきたのは、実験や理論計算それぞれ独立に用いても 1 つのコンシステントな結論に到達しないためであり、それ故に上記のような分子構造の問題は我々の研究により一層明確化した。我々のこれまでの成果の詳細は論文[1,2]等にまとめられているので、今回の発表では比較的新しい研究成果である界面分子のダイナミクスに関する研究[3]を紹介する。

空気/水界面に対する(定常)VSFG スペクトルにおいて、Free OH バンドは 3700 cm⁻¹、H-bond OH バンドは 3400 cm⁻¹あたりにピークを示すことはよく知られている。近年、定常 VSFG スペクトルを時間軸方向に分解する時間分解 VSFG スペクトルの研究も行われている。時間分解の方法では、基底状態にある OH 振動を振動数 ω_1 のポンプ光により励起($v = 0 \rightarrow 1$)させ、ある τ_2 の遅延時間後に振動数 ω_3 のプローブ光による $v = 0 \rightarrow 1$ の吸収と $v = 1 \rightarrow 0$ の誘導放出(ブリーチ)、あるいは $v = 1 \rightarrow 2$ の励起吸収(ホット)バンドを観測する。

図 1(左)に、2013 年にはじめて実験で報告された空気/水界面での時間分解 2 次元ヘテロダイナミクス検出(2D HD-) VSFG スペクトル[4] (ポンプとプローブ過程の遅延時間

が $\tau_2 \sim 0$ ps のもの)を示す. $(\omega_1, \omega_3) \sim (3700 \text{ cm}^{-1}, 3700 \text{ cm}^{-1})$ や $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400 \text{ cm}^{-1}, 3400 \text{ cm}^{-1})$ の対角上にはブリーチバンドが観測されるが, $(\omega_1, \omega_3) \sim (3400 \text{ cm}^{-1}, 3700 \text{ cm}^{-1})$ の非対角部分でも有意な応答がみられる. 2D スペクトルでこのようなクロスピークが存在することは, 水素結合環境が異なる Free OH と H-Bond OH 間に(i)エネルギー移動がある, あるいは(ii)非調和カップリングが存在することを意味する. 実験では, 上記クロスピークをこれらのどちらか, あるいは両方に帰属していた.

今回, 我々は 2D HD-VSFG スペクトルの MD 計算を行い(図 1(右)), 実験と同様にクロスピークを再現することに成功した[3]. MD シミュレーションによる 2D SFG スペクトルの先行研究[5]では, $\tau_2 \sim 10$ ps を超えてクロスピークがあらわれ, これを(i)のエネルギー移動(Chemical Exchange)に帰属していたが, 我々は初めて $\tau_2 \sim 0$ ps でのクロスピークの再現に成功した. さらに, 我々は完全に調和振動子系での MD 計算を行いクロスピークを含めた 2D 応答がなくなること, 空気/HOD 界面でのシミュレーションでも $\tau_2 \sim 0$ ps で Free OH, H-bond OH 振動子間にクロスピークが現れることを確認し, 実験でみられたクロスピークは(ii)の非調和カップリングによるものであることを明らかにした. 非調和カップリングの影響は先行研究ではほとんど議論されてこなかったが, 2D スペクトルを解釈する上でこの効果は大変重要であることを示したといえる.

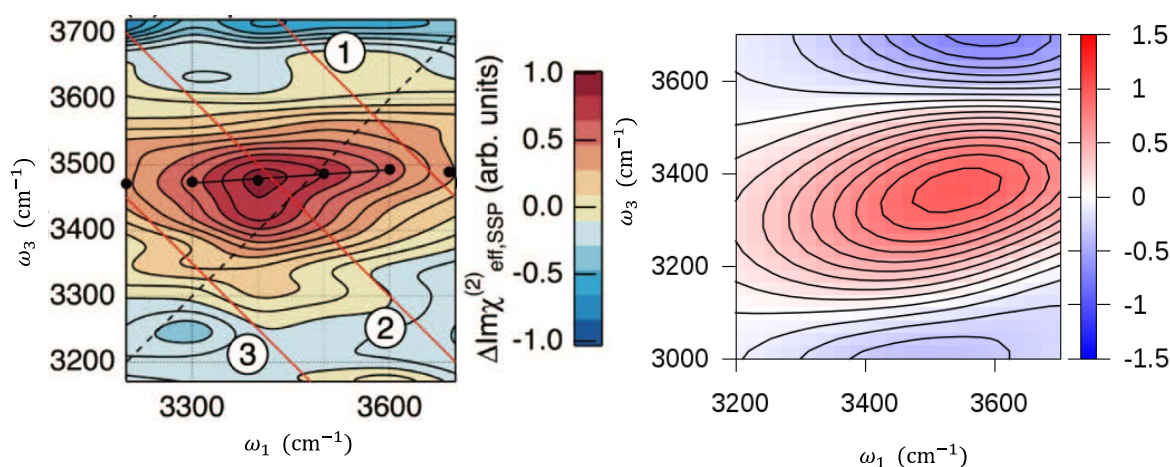


図 1. (左) 実験による空気/水界面での 2D HD-VSFG スペクトル[4]. (右) MD シミュレーションによる 2D HD-VSFG スペクトル[3].

[引用文献]

- [1] T. Ishiyama, T. Imamura, and A. Morita, *Chem. Rev.* **114**, 8447 (2014).
- [2] T. Ishiyama, S. Fujikawa, T. Kurz, W. Lauterborn, *Phy. Rev. E* **88**, 042406 (2013).
- [3] T. Ishiyama, A. Morita, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **142**, 212407 (2015).
- [4] P. C. Singh, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **139**, 161101 (2013).
- [5] Y. Ni, S. M. Gruenbaum, and J. L. Skinner, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 1992 (2013).

金属ナノ構造における水素発生過程の in-situ 電気化学

表面増強ラマン散乱観測

(北大院理) ○南本 大穂, 保田 諭, 村越 敬

In-Situ Surface Enhanced Raman Scattering Observation of Hydrogen Evolution process on Metal-Nano Structures

(Hokkaido Univ.) ○Hiro Minamimoto, Satoshi Yasuda, Kei Murakoshi

【序】

ナノスケールで高度に制御された Au、Ag、Cu 等の微細構造体へ特定波長の光を照射すると、金属構造近傍に局在表面プラズモン共鳴の誘起が可能であることはよく知られている。光照射に伴い誘起された局在光電場空間内に存在する分子は非常に特異な光応答挙動を示し、このことは幅広い分野で応用が試みられている。また、光電場空間で、ラマン散乱強度が著しく増強され、それによって非常に高感度な分子反応プロセスの in-situ 評価が可能となる表面増強ラマン散乱(SERS)は非常に有用な手法と言える。現在までに、通常ラマン感度が低い水分子を電位制御環境下において SERS 観察する取り組みは数多く行われており、SERS 測定は水分子による電極反応の評価法として極めて有効であると認識されている。水分子を介した電極反応の中でも、とりわけ近年では半導体電極を用いた光電極反応が注目を集めている。様々な半導体電極が盛んに研究されているが、特に金属ナノ構造を修飾した半導体表面への光照射によって、金属表面でプラズモン励起によって励起電子-正孔対が生成し、電荷分離によって光電流が発生する系は非常に興味深い。この系では可視 - 近赤外光に対する高効率な光電変換によって、プラズモン共鳴を介して高い量子効率で多電子移動反応が誘起され、高効率な光電流発生や有用化学物質の光化学合成が期待される。電気化学界面において、水分子は自身が電子供与・受容体となるだけではなく、反応パスを規定する上で重要な役割を果たす。本研究では、電極表面における水素発生プロセスに着目し、様々な金属、金属構造修飾半導体電極を用いてプラズモン励起条件下において電気化学 SERS 観測によって水分子の吸着配向を in-situ 評価することで水分子やプロトンの反応過程の詳細な検討を行った。

【実験】

表面を親水化させた TiO₂(110)単結晶 (Nb 0.05 wt %)表面に Au を蒸着し、その後 500 °C で 30 min アニール処理を行うことによりランダムな島状構造の Au が担持された TiO₂(Au / TiO₂)電極を得た。一方で比較検討のために既報の方法に従って電気化学手法によって粗面

化した金属線電極も作製した。これらの電極を作用極として Figure. 1 に示すような 3 極式セルを構築し、電気化学電位制御下にて励起光波長 785 nm、もしくは 514 nm で in-situ 電気化学 SERS 測定を行った。

【結果と考察】

作製した Au/TiO₂ 基板を原子間力顕微鏡により観察した結果、粒径が 100 nm 以下の Au 粒子の様な担持が確認できたため、この基板を用いて半導体表面における水分子の

電気化学 in-situ SERS 測定を行った。 Figure 2a には、表面を粗面化した Ag 電極と作製した Au / TiO₂ 電極をそれぞれ用いて水素発生電位領域において取得した水の SERS スペクトルを示している。1600 cm⁻¹ 付近に見られる振動バンドは水分子の変角振動に起因するラマンモードであり、より負電位側でラマン散乱強度が増大することが確認された。この散乱強度の増大は、水素発生反応に関与する配向変化等の情報を反映する重要なものである。さらに Ag 電極を用いた場合は励起光波長が 514 nm (約 2.4 eV) で SERS スペクトルが観測されたのに対し、Au / TiO₂ 電極基板を用いた場合は 785 nm (約 1.6 eV) にて Ag 電極より正電位領域にて同様のスペクトルが観測された。これは、水分子数と配向の差に加えて、水分子と金属電極表面の

相互作用によって生ずる電子準位のエネルギー差を反映している結果であると考えられる。以上より、水素発生反応に触媒活性を有しない金属電極系においても、プラズモン励起状態においては水分子と電極間に強い相互作用が生じ、その吸着構造に金属依存性が発現することを示唆していると考えられる。

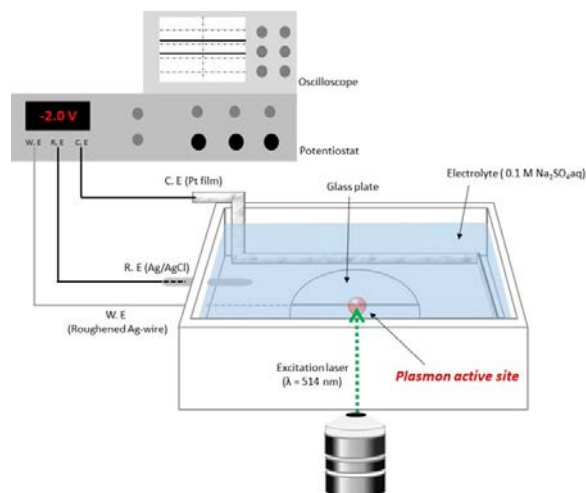


Fig. 1 Illustration of present experimental system.

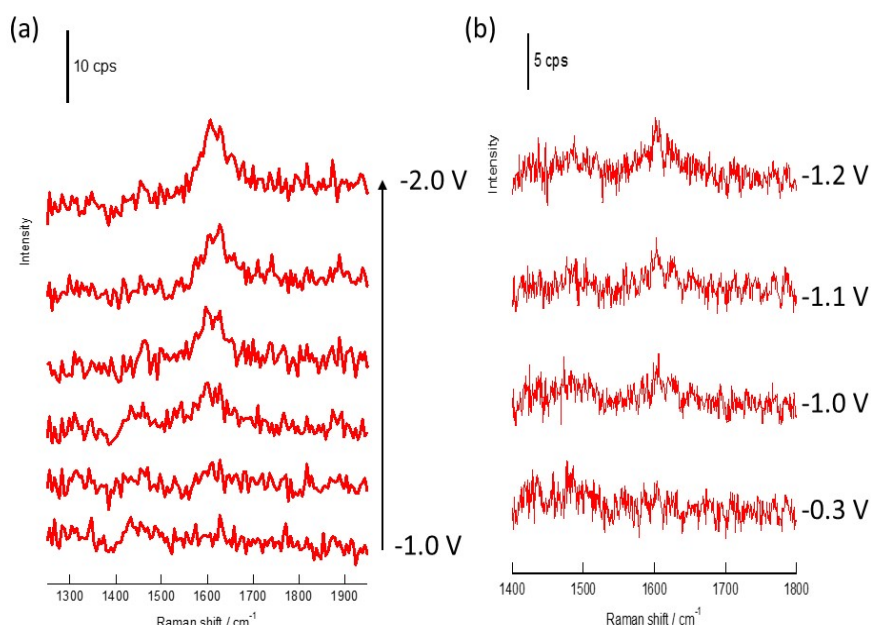


Fig. 2 SERS of water over (a) roughened Ag wire and (b) prepared Au/TiO₂ substrate in 0.1 M Na₂SO₄ solution from the potential of hydrogen evolution reaction regions. $\lambda = 514$ nm (a) and 785 nm (b).

単分子接合における金属-分子接合界面の構造解析

(東工大・理工) ○木口学, 金子哲, 村井大午

(Tokyo Institute of Technology) Manabu Kiguchi, Satoshi Kaneko, Daigo Murai

序： 対向した金属電極間に単分子を架橋させた単分子接合は単分子に素子機能を賦与する単分子素子への応用が期待され注目を集めている。また、単分子接合は二つの金属-分子接合界面を有する低次元ナノ構造体であり、孤立分子や結晶などの分子集合体では観測されない特異的な物性の発現も期待できるので、新規物性探索またそのデバイス利用の点からも単分子接合は興味深い研究対象である。以上の背景から、様々な単分子接合について伝導度計測が行われ、最近ではダイオード、スイッチ特性も報告されるようになってきた[1,2]。一方、多くの研究では、単分子接合の原子・電子構造を規定せず単に電気伝導度から議論されることが多い。特に単分子接合では金属-分子接合界面の構造が、単分子接合の物性に決定的な影響を与えるので、接合界面の構造の解明は重要である。そこで本研究では、表面増強ラマン散乱(SERS)と電流-電圧特性(I - V)の同時計測により、接合界面の構造を決定出来る単分子分光法の開拓を行った。単分子接合では分子が金属ナノギャップにトラップされており、ギャップ間に形成される光増強場を利用するには最適な構造となっている[3]。

実験結果： 単分子接合の SERS と I - V の同時計測は図 1 に示すような自作の Mechanically controllable break junction(MCBJ)システムと顕微ラマン分光システムを組み合わせた装置で行った。

図 2 にベンゼンジチオール(BDT)存在下で Au 接合を破断した際の接合の伝導度と SERS の同時計測結果を示す。BDT 単分子接合の伝導度は $0.01 G_0(2e^2/h)$ であり、ちょうど単分子接合を形成した時に SERS が著しく増強されていることが分かる。図 3 には多数の接合について計測した結果をまとめた。図 3a は接合の I - V 曲線のヒストグラムである。三

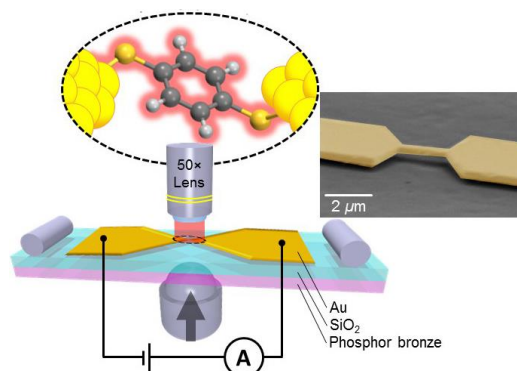


図 1. 構築した単分子接合の SERS と I - V の同時計測システム。

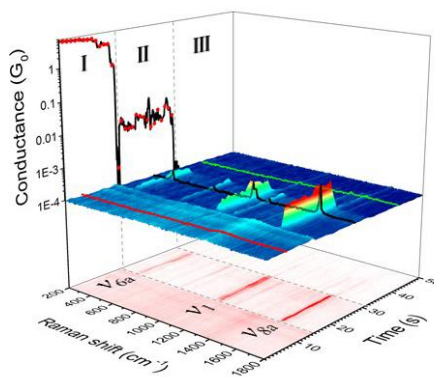


図 2. 接合破断過程における伝導度と SERS の同時計測結果。

つのバンドが観測された。それぞれを平均化した I - V 曲線について、電子が1つの分子軌道を経由していることを仮定したモデルを用いて解析することで、金属と分子の電子的カップリング強度を見積った。得られた

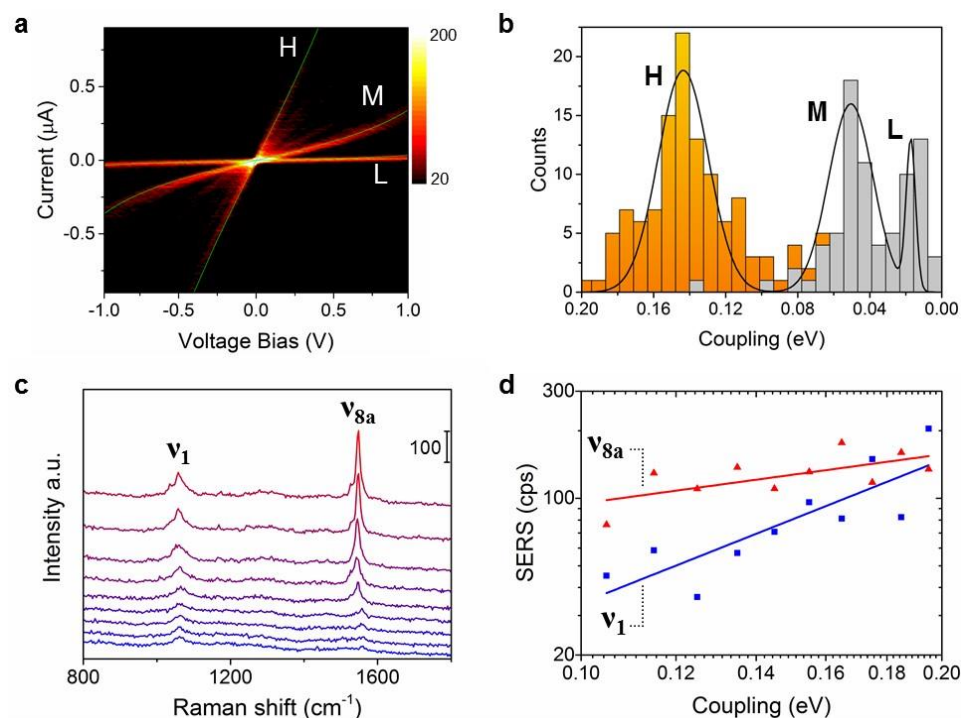


図 3. BDT 単分子接合の SERS と I - V の同時計測結果のまとめ。

カップリング

強度と伝導度を理論計算結果と比較することで、 I - V ヒストグラムで観測された三状態は、カップリング強度が大きい順に bridge, hollow, atop に归属することができた。図 3c は SERS をカップリング強度の順に並べたものである。カップリングが強くなるに従い、SERS 強度が強くなった。その結果をまとめたものが図 3b になる。興味深いことにカップリングの最も大きな bridge サイト(H)でのみ SERS が観測された。さらに、図 3(d)に示すように、SERS 強度がカップリング強度のべき乗で増加し、またべき乗の値が振動モードによって異なることが明らかとなった。観測された SERS 強度とカップリングの関連性は単分子接合のラマン散乱強度の増強に光誘起電荷移動プロセスが関与していることを示している。

以上、本研究では SERS と I - V の同時計測法を開発することで、サイト選択的な単分子分光計測に成功した。単分子接合に限らず有機デバイスでは、金属と分子の接合界面がデバイス特性に影響を与える。今回、サイト選択的な単分子分光法を開発したが、この分光法を広く有機デバイスに適用できれば、デバイス特性の向上、革新的なデバイス開発へとつながると期待出来る。

参考文献

1. S. Fujii, T. Tada, Y. Komoto, T. Osuga, T. Murase, M. Fujita, M. Kiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 137, 5939–5947 (2015).
2. M. Kiguchi, T. Ohto, S. Fujii, K. Sugiyasu, S. Nakajima, M. Takeuchi, and H. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* 136, 7327–7332 (2014)
3. T. Konishi, M. Kiguchi, M. Takase, F. Nagasawa, H. Nabika, K. Ikeda, K. Uosaki, K. Ueno, H. Misawa and K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 135, 1009–1014 (2013).

金ナノ構造体を用いたベンゼン誘導体の

表面増強ラマン散乱の界面構造依存性

(東工大院・理工) ○金子哲, 鈴木翔, 木口学

Interface-structure dependence of surface enhanced Raman scattering of benzene derivatives utilizing Au nanostructure

(Tokyo Institute of Technology) ○Satoshi Kaneko, Sho Suzuki, Manabu Kiguchi

【緒言】

近接した金属ナノ構造体の間には局在プラズモン共鳴の影響により、特異な光学現象が発現する事が知られている[1,2]。特に表面増強ラマン散乱(SERS)は通常のラマン分光に比べ 10^{14} 倍程度の電場増強効果が期待できるため、単一分子検出手法として注目を集めている。しかし、SERS による単分子検出にはラマンスペクトル形状の再現性が低いという課題がある。この要因の一つとして、基板上において様々な金属 - 分子相互作用の強さを持つ分子 - 金属界面が存在する事があげられる。これまで様々なナノ構造体が作製され、生体分子等様々な分子の検出が行われてきたが、金属 - 分子相互作用の大きさと SERS の関係を調べた例は少ない。そこで本研究では、金ナノ粒子と金表面の間に分子を挟み込んだ構造に着目した。荒れた金表面に分子を吸着させた構造と比較する事により、分子と金属の間の接続点の数を変化させる事で分子 - 金属間の相互作用を変化させ、分子 - 金属間相互作用の大きさと SERS スペクトルの関係の解明を目指した。

【実験】

挟み込み構造は金線を加熱する事により作製した金(111)面上に 1,4 - ベンゼンジチオール(BDT)またはチオフェノール分子の自己組織化単分子膜を作製し、その上に金ナノ粒子を吸着させる事で作製した。一方、荒れた金表面はスパッタリング法、プラズマアッシング法を用いて作製し、その上に自己組織化膜単分子膜を作製した。それぞれの構造体において表面増強ラマンスペクトルの測定を室温大気中で行った。

【結果・考察】

図 1(a)は 1,4 - ベンゼンジチオール(BDT)の SERS スペクトルである。1060, 350 cm^{-1} 付近にベンゼン環の伸縮振動(ν_1)及び、炭素 - 硫黄間の伸縮を伴うベンゼン環の変角振動(ν_6)に由来するピークが観測された。また荒れた金表面、挟み込み構造を用いた場合の SERS スペクトルにおいて、 ν_1 のピークがバルク状態に比べて低エネルギー側にシフトした。 ν_6 は金属ナノ構造体に吸着する事により高エネルギー側にシフトした。どちらのピークについても、シフト量は、荒れた金表面より挟み込み構造の方が大きかった(図 1b)。一方、チオフェノールの場合は、1070 cm^{-1} , 420 cm^{-1} に ν_1 , ν_6 の振動を観測した(図 1c)。荒れた金表面に吸着させた場合は BDT 分子の場合と同様に、ピークシフトが観測されたが、挟み込み構造を用いた場合は BDT 分子を用いた場合に比べ、シフト量が小さく、荒れた金表面を用いた場合とピークシフ

ト量は同程度であった(図 1d)。

振動エネルギーの減少は、BDT と金表面またはナノ粒子との相互作用の大きさによって説明出来る。荒れた金表面では、BDT 分子は金表面と一カ所で結合を形成しているが、挟み込み構造では二カ所で結合を形成しているため、金属 - 分子間の相互作用は大きい。金属 - 分子間の相互作用の増加に伴い、電荷移動量が増加し分子内の結合が弱くなったと考えられる。一方、 ν_6 のモードでは、質量の大きい金と BDT が結合を形成する事で硫黄 - 炭素の振動が抑制されたために、高エネルギー側へシフトしたと考えられる[3]。BDT はチオフェノールと異なり、ナノ粒子と硫黄を介して結合する事により、金ナノ粒子-BDT 分子間の電荷移動が生じるため、金表面とナノ粒子の挟み込み構造においてもピークシフトが観測されたと考えられる。以上、金属と分子の相互作用の大きさに応じた SERS スペクトルの変化を観測する事に成功した。

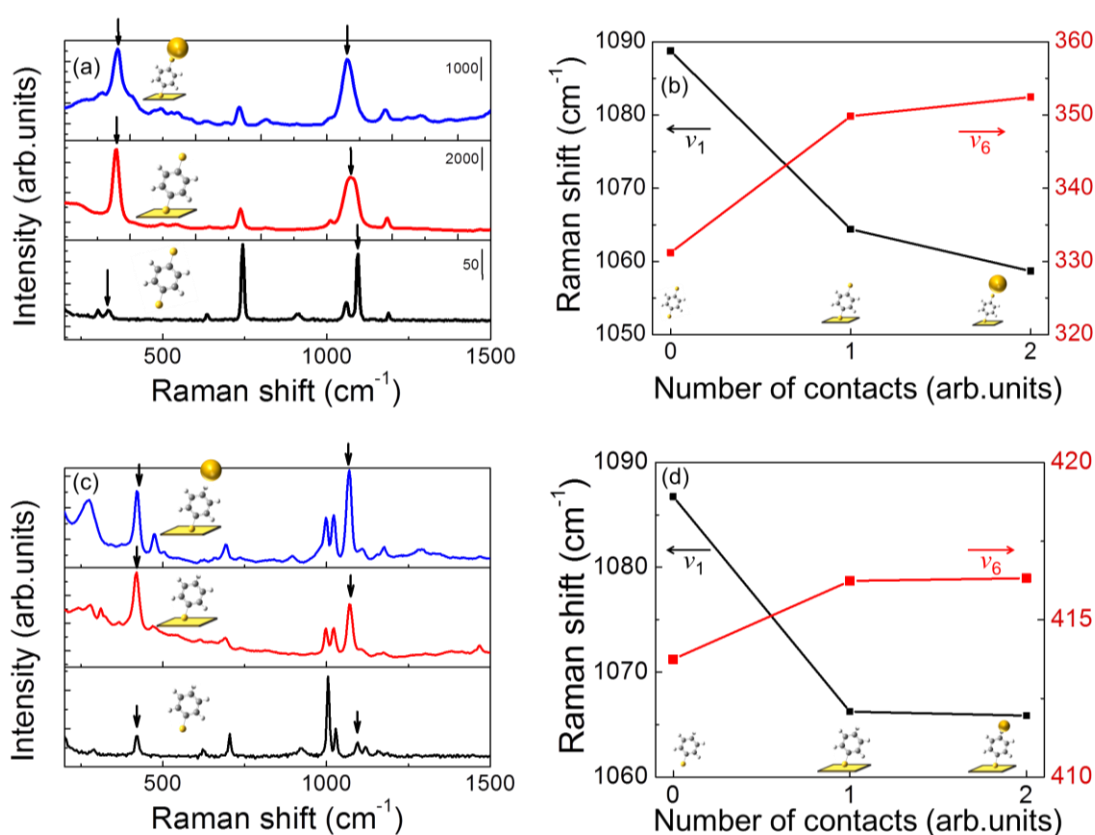


図 1 (a) BDT のラマンスペクトル(上段:挟み込み構造を用いた場合、中段:荒れた金表面を用いた場合、下段:バルク状態). (b) BDT 分子の接続点数の違いによる ν_1 モードと ν_6 モードのピーク位置の変化. (c) チオフェノールのラマンスペクトル(上段:挟み込み構造を用いた場合、中段:荒れた金表面を用いた場合、下段:バルク状態). (d) チオフェノール分子の接続点数の違いによる ν_1 モードと ν_6 モードのピーク位置の変化.

[参考文献]

- [1] S. Marqués-González, R. Matsushita, M. Kiguchi, *Optics, in press*.
- [2] R. Takahashi, S. Kaneko, S. Fujii, M. Kiguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **88**, 277 (2015).
- [3] A. T. Zayak *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 083003 (2011).

金（1 1 1）表面上に吸着したスマネン分子のボウル反転

(東工大院・理¹, 分子研², 阪大院・工³)○藤井 慎太郎¹, Ziatdinov Maxim¹, 木口 学¹, 東林 修平², 櫻井英博³

Bowl inversion of sumanene molecules adsorbed on Au(111)

(Tokyo Tech.¹, Institute for Molecular Science², Osaka Univ.³)○Shintaro Fujii¹, Maxim Ziatdinov¹, Manabu Kiguchi¹, Shuhei Higashibayashi², Hidehiro Sakurai³

【序】フラーレンや炭素ナノチューブに代表される、非平面 π 共役分子は歪んだ π 共役系に由来する特異的な電氣的性質を示す。例えばフラーレンは電子受容能が高く、優れたn型有機半導体材料として知られている。近年ではフラーレンやカーボンナノチューブに加えて、フラーレンの部分構造を有するボウル型 π 共役分子が新たな物質群として注目されている。スマネン分子は曲率を持ったボウル型構造を有しているため、ボウル反転を引き起こすことで2つの状態間を遷移する。本研究ではスマネン分子(図1a)について、分子レベルでの表面吸着構造解析とボウル反転現象の解明を目的とした。これまで、Ag(111)表面上において、スマネン分子が単分子膜構造を形成することが知られているが[1]、表面上でのボウル反転現象については調べられていない。表面上でボウル反転現象を引き起こすことができれば、ボウル反転に応じた電気伝導度のスイッチが期待される。

【実験】マイカ上に金を真空蒸着し、約350℃で2時間アニーリングすることでAu(111)基板を作製した。この基板上を、スマネン分子(図1a)を含む10mMトルエン溶液中に浸漬することで単分子膜を作製した。すべての走査型プローブ顕微鏡(STM)観察は室温、超高真空下においてAu探針を用いて行った。画像化はconstant-current modeで行った。

【結果】図1bにスマネン単分子膜のSTM像を示す。スマネン分子は自己組織化した単分子膜を形成することが分かった。密に充填した1nmサイズの輝点を確認できる。観察された格子サイズと分子サイズの比較から、それぞれの輝点が1分子に対応していることが分かる。密度汎関数法による電子状態のエネルギー計算から、より安定である”Bowl up”型の吸着状態をとっていると考えられる(図1c)。明暗2種類の微弱なSTMコントラストが存在するが、C₆₀分子のSTM観察の結果[2]と同様に、吸着分子のAu(111)に対する回転角の差に起因すると考えられる。また、分子レベルのSTMコントラストの他に、下地のAu(111)の再構成による長周期のうねりが見える。うねりのパターンから、下地のAu(111)の原子列方向が分かる(図1bの赤矢印)。

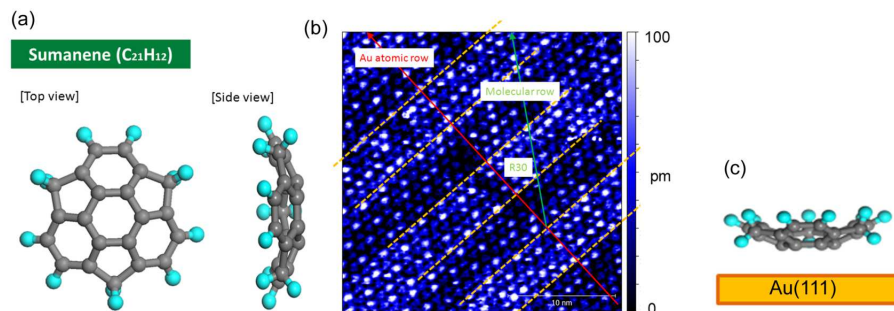


図1 (a) 分子構造モデル (b) STM 像。オレンジ色の点線は再構成した Au(111)のうねりを示す。矢印は Au 原子列 (赤) と分子列 (緑) の方向を示す。原子列と分子列の成す角度は 30° である。測定条件：トンネル電流：200pA、サンプル電圧：-1.2V(c)スマネン分子の Au(111)上の吸着モデル (“Bowl up”型)

以上、分子膜の六方最密充填構造について、(1) 格子間隔と (2) 下地の Au(111)の原子列と分子列の成す角が分かった。その結果、スマネン分子膜の吸着構造は $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ であると決定した。

図 2 にスマネン分子の可逆なボウル反転現象を示す。”Bowl-up” と ”Bowl-down” の 2 状態間を可逆に遷移していることが分かる。曲率を有する π 分子に特徴的な吸着構造の確認に成功した。また、更にボウル反転頻度の探針—分子間距離依存性を調べた結果、探針—分子間相互作用の増加により反転現象が誘起できることが分かった。

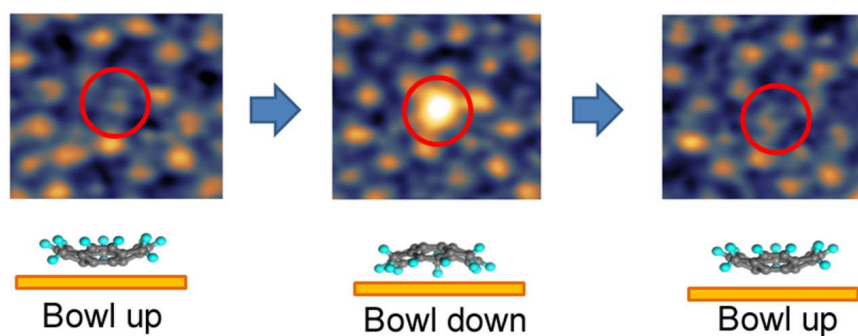


図2 スマネン分子の可逆なボウル反転現象、上段は STM 像、下段はモデル図を示す。赤丸で示した分子がボウル反転している。測定条件：トンネル電流：900pA、サンプル電圧：1.5V

【参考文献】

- [1] Jaafar, R.; Pignedoli, C. A.; Bussi, G.; Aït-Mansour, K.; Groening, O.; Amaya, T.; Hirao, T.; Fasel, R.; Ruffieux, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *6*, 666-671.
- [2] Altman E. I.; Colton, R. J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 18244-18249.

金単原子接合の熱電能の温度依存性

(東工大院・理工) ○松下 龍二, 金子 哲, 木口 学

Temperature dependence of thermopower of single Au atomic junction

(Tokyo Institute of Technology) ○Ryuji Matsushita, Satoshi Kaneko, Manabu Kiguchi

【はじめに】

低次元系物質は巨大熱起電力の発現が期待できるため、効率的な熱電材料として盛んに研究がなされている。特に金属単原子接合は究極サイズの低次元系として、その熱電特性が注目を集めている。熱電材料の性能は無次元性能指数 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ (T : 温度, σ : 電気伝導率, κ : 熱伝導率, S : 熱電能) により表現される。熱電能 S は単位温度差により生じる起電力を表し、発電特性を示す重要な指標である。バルク材料に関しては温度やドーパ量等の因子に対する熱電能の挙動が詳細に調べられているが、単原子接合の熱電能に関しては構造によって熱電能が変化することが明らかになっている程度である[1]。特に温度はバルク材料において熱電能の大きさを左右する重要な因子であるにも関わらず、金属単原子接合における熱電能の接合温度依存性を解明した研究は殆どない。そこで本研究はモデル系として金単原子接合に着目し 300 K と 100 K における金単原子接合の熱電能を測定する事で、金単原子接合の熱電能の温度依存性を解明する事を目指した。

【実験】

実験は MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction) 法を利用して行った。MCBJ 法では切れ込みを入れた金線を弾性基板上に固定し、基板を押し曲げることで金線を機械的に破断させる。本研究では MCBJ 法により作製した金ナノ接合を自己破断させることで金単原子接合を作製した[1, 2]。接合温度は金線の切れ込みの両側に温度計と白金薄膜により作製したヒーターを取り付けることで制御した。室温および液体窒素中に MCBJ 装置を設置し、ヒーターを用いて温度制御を行う事で 300 K 及び 100 K における単原子接合の電気伝導度と熱起電力を同時計測した。

【結果と考察】

100 K における金ナノ接合の自己破断過程における電気伝導度および熱起電力の時間変化を図 1 に示す。電気伝導度は階段状に減少し、 $1 G_0$ ($G_0 = 2e^2/h \approx 13 \text{ k}\Omega$) のプラトーを示した後破断した。 $1 G_0$ は金単原子接合の電気伝導度に対応しており、各伝導度領域で観測されているプラトーは構成原子数の異なる金ナノ接合の構造に対応する。熱起電力は電気伝導度変化に追従して変化し、接合構造変化に対応した金ナノ接合の熱起電力変化が観測された。次に 100 K および 300 K における金単原子接合の熱電能の挙動を明らかにするために、各温度領域において金単原子接合の熱起

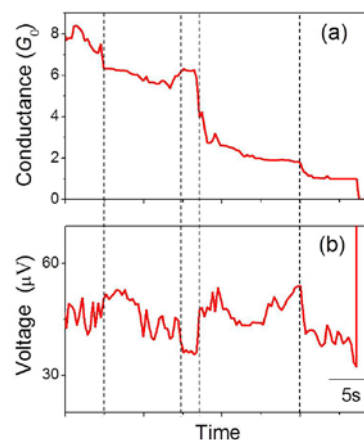


図 1: 金線破断時の電気伝導度 (a) と熱起電力(b)の時間変化。(高温側温度: 110 K, 低温側温度: 89 K)

電力の温度差(ΔT)依存性を調べた(図 2a)。各温度領域ともに熱起電力は温度差に対して直線的に変化した。直線の傾きは熱電能に対応しており、100 K における場合の方が大きな傾きが得られた。多数の接合に対して熱起電力測定を行なったところ、金単原子接合の熱電能の平均値は 300 K, 100 K でそれぞれ $0.7 \pm 18.1 \mu\text{V/K}$ および $-3.1 \pm 2.7 \mu\text{V/K}$ となり、300 K における熱電能の値は 100 K の場合よりも幅広い分布となった(図 2b)。熱電能は接合の構造に敏感に応答するため、温度の増加に伴う熱揺らぎの増加の結果、300 K で熱電能の揺らぎが大きくなったと考えられる。一方、熱電能の平均値に関しては、ナノ接合における熱電能の式を用いて以下のように説明される[3]。

$$S = -\frac{L(T)}{e T G} \quad \dots (1)$$

$$L(T) = \int dE \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) (E - E_F) \tau(E) \quad \dots (2)$$

但し、 e , T , G , f , $\tau(E)$, E_F は電気素量、絶対温度、電気伝導度、フェルミ分布関数、透過率関数、フェルミ準位である。式(1)より熱電能は、 T と $L(T)$ の寄与により説明される。式(2)で示される $L(T)$ の値は E_F 近傍の $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数)の範囲に存在する透過率関数の形状により決定される。金単原子接合の透過率関数は理論計算によりフェルミ準位近傍においてエネルギーに対して単調増加するが、フェルミ準位から離れるに従い単調増加ではなくなる[3]。100 K では構造揺らぎが小さく、また、300 K の場合に比べ積分範囲が小さいため、フェルミ準位近傍の透過率関数の形状を反映して負の熱電能が観測されたと考えられる。一方、300 K においては 100 K の場合に比べ熱揺らぎに由来する構造揺らぎが大きくなるため、理想的な構造の場合とは異なる透過率関数の寄与も大きくなる。更に、300 K ではより広いエネルギー範囲の透過率関数の形状を反映するため、式(2)の積分値が小さくなり熱電能の大きさが小さくなったと考えられる。以上より金単原子接合の熱電能の温度依存性を明らかにした。

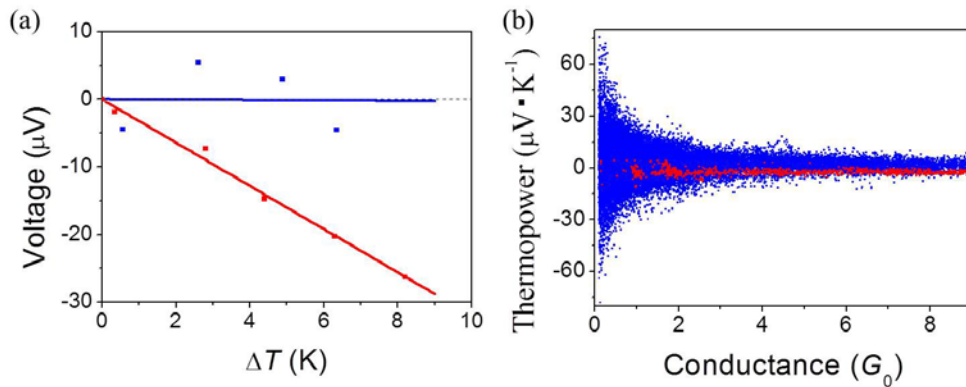


図 2 (a) 金単原子接合の熱起電力平均値の温度差依存性。(青：300 K, 赤：100 K) 実線はフィッティング直線。(b) 金原子接合の熱電能と電気伝導度の相関図。(青：300 K, 赤：100 K)。

【参考文献】

- [1] B. Ludoph and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B*, **59**, 12290 (1999).
- [2] R. Matsushita *et al.*, *Nanotechnology*, **26**, 045709 (2015).
- [3] C. Evangeli *et al.*, *Nano Lett.*, **15**, 1006 (2015).

ベンゼン誘導体を用いた単分子接合の電子状態計測

(東工大院・理工)○小本祐貴,藤井慎太郎,木口学

Investigation on the electronic structure of the single molecular junction of benzene derivatives

(Tokyo Tech.)○Yuki Komoto, Shintaro Fujii, Manabu Kiguchi

【序】 2つの金属電極間に単一もしくは少数の分子が架橋した系である分子接合は、近年、1分子に素子機能を持たせる単分子エレクトロニクスへの応用が期待され、分子接合の電気伝導度計測が活発に行われている[1]。輸送特性を理解するためには、分子接合の伝導度だけでなく、伝導に寄与する電子状態の解明が不可欠である。しかし、未だ分子接合の電子状態は十分に調べられていないという問題がある。

単分子接合における電流 I は

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \{f(E - eV) - f(E + eV)\} \tau(E) \quad (1)$$

により表される。ここで f は電極の Fermi-Dirac 分布を表し、 τ は Breit-Wigner の共鳴伝導モデルにより

$$\tau(E) = \frac{4\Gamma_L \Gamma_R}{(E - \varepsilon)^2 + (\Gamma_L + \Gamma_R)^2} \quad (2)$$

と表される。ここで、 E は電子のエネルギー、 $\Gamma_{L,R}$ は分子-左右電極間のカップリング、 ε は伝導軌道のエネルギーである。これらの関係より、電流-電圧 (I - V) 特性を統計的に解析することで、分子接合の電子状態を特徴付ける $\Gamma_{L,R}$ と $|\varepsilon|$ を決定できる。更に、分子接合の熱起電力を計測することで、伝導に寄与する電子状態について、非占有状態かまたは占有状態であるかを判別できる。熱起電力測定と I - V 測定の結果と組み合わせることにより、 ε を決定できる。

このようにして、 I - V 測定と熱起電力測定から単分子接合の電子状態計解明が可能である。そこで本研究では、1,4-ベンゼンジチオール(BDT) 分子接合の I - V 特性と熱起電力に基づく、分子接合の電子状態の計測とその統計的解析法の確立を目的とした。

【実験】 1mM の BDT 分子含有溶液を金蒸着マイカ上に滴下し、自己組織化膜を成膜することによりサンプル基板を調製した。分子接合作製法には、Scanning Tunneling Microscope-Break Junction (STM-BJ) 法を用い、BDT の分子接合を作製した。STM-BJ 法は、STM 金探針と金基板の間の金ナノ接合を破断することで、金ナノ電極を作製し、その電極間に分子を架橋させることで分子接合を形成させる方法である。BDT が架橋した分子接合の電流-電圧特性計測を行い、Breit-Wigner の共鳴伝導モデルを用いて統計的に解析した。ペルチェ素子を用いて基板を加熱または冷却し、探針-基板間の温度差を変化させることで、探針-基板間に架橋された分子接合の熱起電力測定を行った。

【結果と考察】 図1に Au-BDT 接合の I - V ヒストグラムと各領域の I - V 曲線を平均化することにより得た I - V 曲線を示す。 I - V ヒストグラムから BDT が3つの伝導状態を示すことがわかった。これらを平均化して得た I - V 曲線をフィッティングすることにより、3つの状態についていずれも $\epsilon=0.7\text{eV}$ であり、伝導度の大きいものから $\Gamma=127,35,15\text{meV}$ と決定された。定電圧での伝導度測定においても BDT が複数の伝導状態を示すことが知られている。BDT の複数の伝導状態は電極-分子間の結合様式の差に起因すると考えられている。本研究における I - V 測定の結果から結合様式の差異は軌道エネルギーよりもむしろ、カップリングへ影響を与えることが明らかになった。結合様式を同定するために、密度汎関数法による計算との比較を行った。伝導度とカップリングの比較から、伝導度の高い状態から、BDT の金電極への吸着サイトが bridge, hollow, a-top に対応することが示唆された。これらの結果は、分子-電極間の接触状態の差により、BDT が複数の電氣的カップリングと伝導状態をとることを示している。

図2に Au-BDT 接合の熱起電力計測の結果を示す。温度差に応じ、熱起電力のシフトを観測することに成功した。電圧が負にシフトしているため、Au-BDT 接合の Seebeck 係数は正であり、主な伝導キャリアはホールであると決定できた。 I - V 測定で複数の伝導状態が観測されたが、熱起電力測定では単一のピークが観測された。Breit-Wigner モデルを仮定したとき、単分子接合の熱起電力はカップリングよりも、軌道エネルギーに影響を受ける。熱起電力で複数の状態が観測されなかった事実は、 I - V 測定結果と一致する。

本研究は分子接合の電子状態の計測とその統計的解析法の確立し、Au-BDT の単分子接合について I - V 特性と熱起電力の計測を行った。 I - V 特性の解析から、単分子接合の電子状態を明らかにし、接合の界面構造を決定した。熱起電力測定から Au-BDT 接合が HOMO 伝導であることを明らかにし、単分子接合の電子状態を決定した。

【参考文献】

[1]Y. Komoto, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 24277(2013)

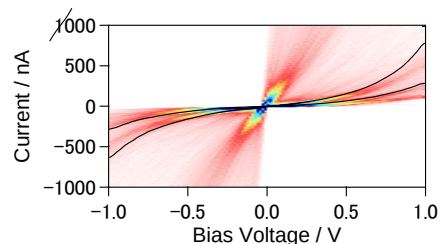


図1 BDT の I - V ヒストグラム。黒実線は各領域で平均化した I - V 曲線を示す。

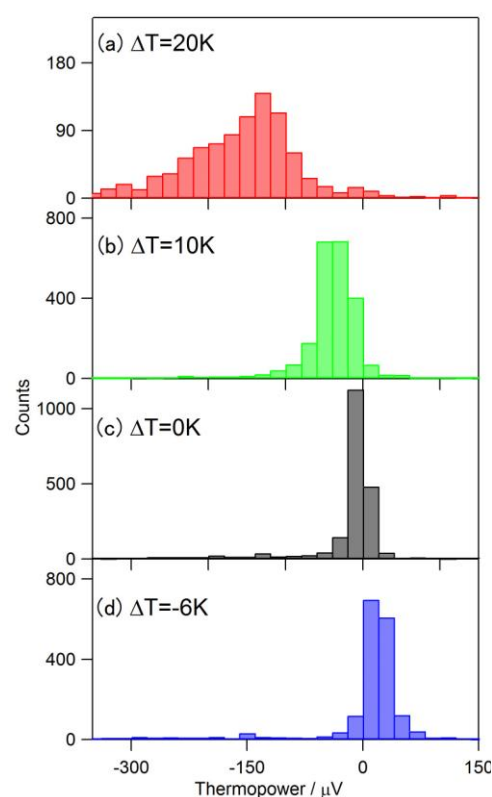


図2 基板-探針間温度差 (a)20K (b)10K(c)0K(d)-6K おける熱起電力。