#### ヘテロール架橋ジアザポルフィリン二量体の磁気特性

(新潟大院自\*, 新潟大学機器分析セ\*\*) 〇丸山裕久\*, 大桃理志\*, 俣野善博\*, 古川貢\*\*

#### Magnetic properties of heterole-bridged diazaporphyrin dimmers

(Graduate School of Sci. and Tech, Niigata Univ.\*, Center for Instrumental Analysis, Niigata univ.\*\*)

○Yasuhisa Maruyama\*, Satoshi Omomo\*, Yoshihiro Matano\*, Ko Furukawa\*\*

【序論】 ジアザポルフィリン(DAP、図 1)はポルフィリンとフタロシアニンの中間的な物質[1]として 着目されており、近年、2 つの DAP をヘテロール X(チオフェン(Th)、ピロール(Py))で架橋した X-CuDAPdimer (X=Th、Py、図 1)が開発された[2]。Py-CuDAPdimer では、ピロールの水素と DAP のメ ソ位の窒素との水素結合が期待されるが、Th-CuDAPdimer では、架橋部に水素を持たないために水素 結合は期待できない。中心金属にスピン持つ金属を用いれば、分子内水素結合によりスピン間の相互 作用の制御が期待される。しかし、DAP は近年開発されたばかりで、CuDAP の結晶構造が報告されて いる[1]が、基礎的な物性に関するデータはほとんどない。本研究では、水素結合と磁気特性との相関 解明することを目的に、単結晶 X 線構造解析および ESR 測定により、CuDAP と Th-CuDAPdimer、 Py-CuDAPdimer の結晶構造と磁気特性を調べた。





【実験】 Py-CuDAPdimer の単結晶 X 線構造解析は Bruker D8 VENTURE を用いて 93 K で測定した。ESR 測 定は、CuDAP は JEOL JES-FA200、X-CuDAPdimer は Bruker EMX Plus を用いて 4~110K の温度範囲で測定した。 試料は、 CuDAP トルエン溶液(0.5 mM), Th-CuDAPdimer、 Py-CuDAPdimer の 2-メチル THF 溶液(~0.1 mM)をそれぞ れ ESR 試料管に入れ凍結脱気・封管した。

【結果・考察】 単結晶 X 線構造解析で得られた Py-NiDAPdimer の結晶構造を図2に示した。ピロール上 の水素とDAP のメソ位の窒素の距離は、それぞれ2.280 Å、2.369 Å であり、期待通りの水素結合を確認できた。 上記3つの分子の基底状態における磁気特性を解明する ために、定常状態の ESR スペクトルを測定した。まず CuDAP の40 K における ESR スペクトル[1]を図3 に示し



図 2 X 線構造解析から得られた Py-NiDAPdimerの分子構造。点線は水 素結合を表している。 た。Cu 核と N 核による超微細構造が確認された。上記の超微細 構造を考慮してスペクトルシミュレーションを行った結果、実測 をよく再現できた。したがって、CuDAP では分子間相互作用が 無い 2 重項状態と帰属できる。次に Th-CuDAPdimer と Py-CuDAPdimerの30 K における ESR スペクトルを図4に示した。 280~350 mT の範囲で Cu 核に由来する超微細構造が観測され、 分裂幅は CuDAP と比較して約半分程度になっている。つまり、 得られた信号は、2 つの Cu(II)核上のスピンが相互作用した 3 重 項状態と予測される。以下のスピンハミルトニアンを用いてシミ ュレーションを行ったところ、実測をよく再現することができた。  $H=\sum_i^2(\mu_B S_i \cdot g_i \cdot B_0 + \mu_N I_{Cui} \cdot g_{Cui} \cdot B_0 + S_i \cdot A_i \cdot I_{Cui}) + S_1 \cdot D_{12} \cdot S_2,$ 

 $\mathbf{D}_{12} = [-1, -1, 2]/3 \times D + [1, -1, 0] \times E$ 

ここで、 $\mu_B$ はボーア磁子、 $\mu_N$ は核磁子、Sは電子スピン演算子、 gはgテンソル、 $B_0$ は外部磁場、 $I_{Cu}$ は Cu 核スピン演算子、 $g_{Cui}$ は Cuの核のg因子、Aは核と電子の超微細相互作用、D<sub>12</sub>は電子ス ピン間の微細相互作用を示している。また、得られた D 値は、そ れぞれ 51 MHz (Th-CuDAPdimer)、72 MHz (Py-CuDAPdimer)となり、 この値から見積られるスピン間の距離は、Th-CuDAPdimer では 11.8Å、Py-CuDAPdimer では 10.6 Å である。この値は X 線結晶構 造解析から得られる中心金属間距離とほぼ一致しており、二つの Cu(II)スピン間に相互作用が存在することを示している。次に交換 相互作用を求めるため、ESR 信号強度(I)に温度(T)を掛けた IT 値 の温度依存性を調べた。(図 5)5-20 K の温度領域では、温度上昇と 共に IT 値は増加し、それ以降の温度では一定の値を示した。実測 値を Bleaney-Bower 式[3]を用いてシミュレーションを行ったとこ ろ、実測を良く再現することができた。得られた交換相互作用定 数は Th-CuDAP dimer :  $J/k_{\rm B}$  = -2.9 K, Py-CuDAP dimer :  $J/k_{\rm B}$  = -1.7 K であり、どちらもJ<0であるので、反強磁性の交換相互作用を示

した。水素結合の有無により交換相互作用 の大きさを制御できることが明らかにな った。当日は、分子構造、水素結合と磁気 特性との相関、スペクトルシュミレーショ ンの結果を詳細に議論する予定である。 [1] H. Matano, *et al. Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6208-6216

[2] S. Omomo, et al. Chem. Eur. J. 2015, 21, 2003-2010

[3]B. Bleaney, K. D. Bowers *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1952**, **214**, 451-465



図 3 CuDAP の ESR スペクトル [1](40 K) (赤 : 測定値、青 : 計算 値)





図 5 信号強度の温度依存性 (a) Th-CuDAPdimer, (b) Py-CuDAPdimer o: 測定値、 実線:計算値

#### フェナジンを用いた電荷移動錯体の合成と構造

(和歌山大院・システムエ<sup>1</sup>、和歌山大・システムエ<sup>2</sup>) 〇酒井 賢作<sup>1</sup>、山門 英雄<sup>2</sup>

#### Synthesis and structures of charge-transfer complexs of Phenazine

(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>1</sup>, Faculty of Systems Engineering, Wakayama Univ.<sup>2</sup>) OKensaku Sakai<sup>1</sup>, Hideo Yamakado<sup>2</sup>

[序]

電子供与体にフェナジン(図1参照)、電子受容体にTCNQ(7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)の水素の一つがフッ素に置換されたFTCNQ(2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)の2成分から新規の電荷移動錯体を作成した。フェナジン-TCNQ錯体は1971年に報告されている既知錯体[1][2]であり、今回作成した錯体はTCNQ錯体と似た構造をしていた。これらの二つの錯体を比較し、物性の検討を行った。また現在、フェナジン、TCNQ、FTCNQの3成分からなる錯体の作成を試みている。

[結果と考察]

FTCNQ 錯体をアセトニトリル溶媒で濃縮法により作成した。得られたサンプルで-180 ℃ の X 線結晶構造解析を行った。図 2 に FTCNQ 錯体の結晶構造を示す。FTCNQ 錯体はフェナ ジンと FTCNQ が交互に積みなった交互積層型構造であった。アクセプター分子の向きにディスオーダーが確認でき、2 種類の位置(黒丸と白丸の位置)のうちどちらかにフッ素原子か水 素原子があり、それぞれの存在確率は 50 %である。

また得られたサンプルの電気伝導度を測定した。FTCNQ 錯体は大気中(299.5 K)では  $1.8 \times 10^{-6}$  S・cm<sup>-1</sup>、TCNQ 錯体は大気中(296.7 K)では  $1.7 \times 10^{-9}$  S・cm<sup>-1</sup>であった。両錯体は交互 積層型構造であり、ドナー分子とアクセプター分子の重心間距離はほぼ等しい。また晶系、 空間群も同じである。室温時の伝導度が TCNQ 錯体と比べると FTCNQ 錯体の方が  $10^{-3}$  倍上 昇した結果を得られた。

そこで、フェナジン、TCNQ、FTCNQ の3成分からなる錯体(以下混晶)の作成を試みた。 アクセプター分子の比率によって伝導度をコントロールすることが狙いである。過去に例え ば、4,5-ethylenedioxytetrathiafulvalene (EDO-TTF)と4,5-ethylenedioxy-4'-methyltetrathiafulvalene (MeEDO-TTF)の組成比を変えることで混晶の[(EDO-TTF)<sub>1-x</sub>(MeEDO-TTF)<sub>x</sub>]<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>の電気的特性 を制御している報告がある[3]。混晶の作成は3成分をアセトニトリルに溶かし、混ぜ合わせ 約-18 ℃での冷却法により作成した。3成分のモル比率をフェナジン:TCNQ:FTCNQ=2:1:1 で 調製し作成した。得られた混晶を KBr 錠剤法で IR スペクトルを測定した(図3参照)。混晶は FTCNQ 錯体と TCNQ 錯体の足し合わせのスペクトルを示し、両錯体が含まれる錯体ができ たのではないかと考えた。混晶の電気伝導度が大気中(301.8 K)では 1.8×10<sup>8</sup> S・cm<sup>-1</sup>であり、 FTCNQ 錯体より電気伝導は下がり、TCNQ 錯体よりも電気伝導度が上がるという結果となっ た。図4 に FTCNQ 錯体、TCNQ 錯体、混晶の電気伝導度の温度依存性(単結晶、2端子法、 印加電圧 200V)を示す。FTCNQ 錯体、TCNQ 錯体、混晶の活性化エネルギーを 260 K から 300 K の伝導度から求めた。FTCNQ 錯体は $E_a$  = 0.18 eV、TCNQ 錯体は $E_a$  = 0.45 eV、混晶は $E_a$  = 0.24 eV であり、真性半導体と仮定すると、バンドギャップは活性化エネルギーの 2 倍であるので、FTCNQ 錯体は  $E_g$  = 0.36 eV、TCNQ 錯体は  $E_g$  = 0.90 eV、混晶は  $E_g$  = 0.58 eV と見積もられる。

フェナジンと FTCNQ、TCNQ の間で混晶が出来、その組成比によりバンドギャップや伝導 度を制御できる可能性がある。



図1 左:フェナジン、

右:FTCNQ(R=F)、TCNQ(R=H)の構造式



図2 フェナジン-FTCNQの結晶構造、2種類の位置(黒丸 と白丸の位置)のうちどちらかにフッ素原子か水素原子が あり、それぞれの存在確率は50%である



体、混晶の IR スペクトル



[引用文献]

[1] Goldberg, I. and Shmueli, U., Nature Phys. Sci., 234 (45), 36-37 (1971).

[2] Goldberg, I. and Shumueli, U., Acta Cryst., B29, 440-448 (1973).

[3]Murata, T., Shao, X. F., Nakano, Y., Yamochi, H., Uruichi, M., Yakushi, K., Saito, G. and Tanaka, K., *Chem. Mater.*, **22(10)**, 3121–3132 (2010).

強い磁気結合を持つ 2,6-二置換ピリジンビラジカルと

希土類イオンからなる単分子磁石の研究

(電通大院先進理工) 〇川上日向子、利根川朝人、石田尚行

# Study on single-molecule magnets consisting of 2,6-pyridinediyl dinitroxide and lanthanoid ions

#### (UEC-Tokyo) oHinako Kawakami, Asato Tonegawa and Takayuki Ishida

[緒言]

2p-4f 金属錯体はランタノイドの異方性とラジカルの相互作用から、優れた単分子磁石となる可能性が 期待されている。ラジカルの安定性について、2,6-二置換ピリジンビラジカルの構造を持つ pybNO (Fig. 1)は不安定であり単離は困難であった<sup>1)</sup>。 その点を解決するために、本研究ではピリジンの4 位に立体保護効果を持つ置換基を導入した。置換基 としてメチシルを導入した mespybNO(Fig. 2)は基 底三重項分子であり、分子内カップリング定数は室 温級であった。反磁性のY(hfac)<sub>3</sub>に配位させた錯体 について、ニトロキシドの配座はピリジン窒素原子 に対して anti,anti から syn,syn に変化したが、分 子内交換相互作用は室温級であり、基底三重項状態 を保つことがわかっている。

[結果と考察]

Gd(hfac)<sub>3</sub>、Tb(hfac)<sub>3</sub>、Dy(hfac)<sub>3</sub>について mespybNO との錯体合成に成功した。結晶構造解 析の結果より、これらの錯体は同形であり、空間群 は *P*2<sub>1</sub>/*n* であった。ピリジンの窒素をキャップとす る capped square antiprism 型を取ることが明らか



pybNO : Ar = H mespybNO : Ar=mes

Fig. 1 構造式



Fig.2 mespybNO の結晶構造

となった (Fig. 3)。 [Gd(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)]の磁化率測定の結果は、10 K 付近で *S*=5/2 の値である 4.38 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup> 付近に停滞した。このことから mespybNO と金属原子 の間には反強磁性的相互作用が働いたと考えられる。磁化測定の結果より、 [Gd(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)]は高磁場で反強磁性的相互作用の値である 6 µ<sub>B</sub>に漸近した。

[Tb(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)] と[Dy(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)]の理論値はそれぞれ 7  $\mu_B$ と 8  $\mu_B$  であるが、いずれも実測値はそれらより低い値となった。磁化容易軸が結晶中で傾き を持っており、分子間でモーメントの一部を打ち消し合うために理論値よりも低い値 となったと考えられる。(Fig.4)

当日は[Tb(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)]と[Dy(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)]の単分子性能について報告 する。



Fig.3 [Gd(hfac)<sub>3</sub>(mespybNO)]のX線構造解析の結果。 (熱振動楕円は50%、水素原子は省略した。)



参考文献 1) A. Okazawa, T. Nogami, T. Ishida, Polyhedron, 2007, 26, 1965.

#### Au(111)上ジベンゾペンタセン単分子層の電子状態

(東大院・総合<sup>1</sup>, 横国大・工<sup>2</sup>)

○鈴木 敦<sup>1</sup>, 佐藤博史<sup>1</sup>, 伊藤佑次朗<sup>1</sup>, 青木 優<sup>1</sup>, 首藤健一<sup>2</sup>, 増田 茂<sup>1</sup>

Electronic structure of dibenzopentacene monolayer on Au(111)

(Univ. of Tokyo<sup>1</sup>, Yokohama National Univ.<sup>2</sup>)

Atsushi Suzuki<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>1</sup>, Yujiro Ito<sup>1</sup>, Masaru Aoki<sup>1</sup>, Ken-ichi Shudo<sup>2</sup>, Shigeru Masuda<sup>1</sup>
 【序】

ペンタセンなどの有機半導体はソフトマテリアルの典型であり、その特性から基礎物性のみな らず、有機太陽電池や有機 EL などデバイスへの応用研究が盛んに行われている. 有機半導体結 晶は弱い van der Waals 相互作用によって形成しており、分子間で緩く結合した HOMO(最高被占 軌道)や LUMO(最低空軌道)等の π 軌道が電気伝導に関与する. また、これらの π 軌道は有機 – 金 属界面における電荷注入においても重要な役割を果たす. このような電荷輸送機構に決定的な影 響を与える有機薄膜の電子構造を調べる上で、電子分光は直接的かつ有効的な手法である. 本研 究では、Au(111)基板上に作製したジベンゾペンタセン(DBP)超薄膜を取り上げ、紫外光電子分光 (UPS)、準安定原子電子分光(MAES)、第一原理計算(DFT)を適用し、単分子層における電子状態を 明らかにすることを目的とした. DBP は移動度が高く、金属添加により超伝導を示すことが知ら れている[1]. なお、MAES は試料最外層の価電子状態を選択的に観測できる特徴をもつ[2].

#### 【実験】

実験には超高真空電子分光装置(base pressure: 1.0×10<sup>-10</sup> Torr)を用いた[3]. UPS, MAES のプロー ブには He I 共鳴線(*hv*=21.22 eV), He<sup>\*</sup>(2<sup>3</sup>S, 19.82 eV)をそれぞれ用いた. Au(111)基板は Ar<sup>+</sup>スパッ タリングと電子衝撃加熱(~900 K)により清浄化し, オージェ電子分光で評価した. DBP 超薄膜は,

室温の基板に蒸着速度 0.1 Å・min<sup>-1</sup>以下で真空蒸 着し,水晶振動子により膜厚を制御した. 試料 の冷却にはクライオスタットを用いた. 孤立分 子・イオンの電子状態や振動状態は C<sub>2h</sub>対称を仮 定して計算した.

【結果と考察】

Fig. 1 に Au(111)基板に作製した DBP 薄膜の MAES スペクトルを示す. 横軸は基板のフェル ミ準位( $E_F$ )を基準とした結合エネルギー( $E_B$ ),縦 軸は放出電子強度を示す. スペクトルの右側の 数値は DBP 膜厚を示す. 単分子層以降において, He\*( $2^3$ S)はペニングイオン化(PI)で脱励起し, DBP 分子軌道由来のバンドが観測された[4]. 注 目すべき点は, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Pd(110)[5]のような遷移金属 上芳香族化合物の単分子層とは対照的に,今回



の系では RI 過程が抑制され, PI 過程が支配的に起こったことである. その理由として以下のこと が考えられる. (1)分子が基板に物理吸着する. (2)分子-基板間の距離が長い. (3)分子-基板間の 軌道混成がほぼない. これらの理由は,一層目から多分子層にかけてバンドシフトがほとんどな いことからも明らかである. また,  $\pi_{13, 14}$ バンドの強度で規格化を行ったところ,多分子層のスペ クトルで  $\sigma$  バンドが強調された. He\*は単分子層で  $\pi$  軌道と,多分子層で  $\sigma$  軌道と優先的に相互 作用することから,単分子層では分子が基板に平行に吸着していること,多分子層では分子が傾 いて吸着していることがわかる[6].

単分子層形成過程のUPS スペクトルにおいてHOMO バンドの高 $E_B$ 側に微細構造が観測された. Fig. 2 に単分子層の HOMO バンドの UPS スペクトル(o)とピークフィッティングの結果を示す. 均質な単分子層を得るため、測定試料には1 ML 薄膜を 370 K で 6 h アニールしたものを用いた. また、温度によるスペクトルのブロードニングを抑えるため、基板温度 55 K まで冷却して測定を 行った.これらの操作を行うことで、単分子層の HOMO バンドでのみ、微細構造を明瞭に観測す ることができた.一方、異なった環境にある分子の状態を反映する多分子層や、Au 5d バンドと の重なりやホール寿命が影響する単分子層の HOMO 以外のバンドでは、このような微細構造は観 測されなかった. 横軸は HOMO バンドのピークを 0 とした. 図中の破線は Voigt 関数(Gauss 関数

と Lorentz 関数の畳みこみ),実線は破線 を足し合わせたものである. HOMO バン ドはほぼ等間隔の 3 成分に分離され,フ ィッティングカーブによりよく再現され る.各成分のエネルギー間隔は~160 meV となった.これは気相ペンタセンの UPS で観測される HOMO バンドの微細構造 のエネルギー(167 meV)[7]に近く,光イオ ン化後に生成した DBP<sup>+</sup>イオンの CC 伸 縮振動に帰属される.これは孤立した DBP<sup>+</sup>イオンの MO 計算による振動解析 によっても確かめられた.

発表では,第一原理計算で得られた Au(111)基板上 DBP 単分子層の電子構造 と実験結果との比較も行う.



文献

- [1] M. Xue et al. Sci. Rep. 2, 1 (2012).
- [2] Y. Harada et al. Chem. Rev. 97, 1897 (1997).
- [3] M.Aoki et al. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 156, 383 (2007).
- [4] B. Mahns et al. Phys. Rev. B 86, 035209 (2012).
- [5] J. Yoshinobu et al. Phys. Rev. Lett. 79, 3942 (1997).
- [6] Y. Harada et al. Phys. Rev. Lett. 52, 2269 (1984).
- [7] H. Yamane et al. Phys. Rev. B 72, 153412 (2005).

## Cu 細線構造をもつ SiO<sub>2</sub> 基板上に成長したペンタセン薄膜の 電子構造および表面状態

(千葉大院・融<sup>1</sup>,分子科学研究所<sup>2</sup>)〇神戸 祐人<sup>1</sup>,岩澤 和明<sup>1</sup>,田子 達寛<sup>1</sup>, 坪井 洋大<sup>1</sup>,米澤 恵一郎<sup>1</sup>,解良 聡<sup>2</sup>,奥平 幸司<sup>1</sup>

Electronic structure of pentacene thin film on wiring-pattern Cu-SiO<sub>2</sub> substrate (Chiba University<sup>1</sup>, Institute for Molecular Science<sup>2</sup>) •Yuto Kambe<sup>1</sup>, Kazuaki Iwasawa<sup>1</sup>,Tatsuhiro Tago<sup>1</sup>, Yota Tsuboi<sup>1</sup>, Keiichirou Yonezawa<sup>1</sup>, Satoshi Kera<sup>1,2</sup>, Koji K. Okudaira<sup>1</sup>

#### [序論]

近年多くの有機半導体デバイスの研究が進んでいる。中でも有機電界効果トランジスタ(OFET)に目を向け ると、低コスト・フレキシビリティー性に優れ、移動度も近年アモルファスシリコン並に向上したことで実用化が 近づいている。OFET の実用化には性能向上だけでなく大規模集積化(LSI)が重要である。OFET の大規模 集積化には、従来のシリコンデバイスに用いられる信頼性の高い微細配線プロセスの導入が有効だと考えら れる。OFET への微細配線プロセスの導入には、SiO2 のような絶縁層と表面特性の異なる配線金属が共存 する基板上に有機薄膜を作製する必要がある。OFET の電荷移動度などの特性は材料として用いる有機半 導体の特性のみでなく、基板に依存する有機層の結晶性や分子配向の影響を受ける。そのため、金属細線 構造をもつ基板上での有機薄膜の膜構造(分子配向)およびその電子構造について知ることは重要である。 本研究では抵抗特性に優れ、最先端 LSI 配線に適用されている銅(Cu)の細線構造をもつ SiO2を基板とし、 これに典型的な有機半導体であるペンタセン(PEN)薄膜を作成し、光電子放出顕微鏡(PEEM)、紫外線光電 子分光(UPS)、準安定励起原子分光(MAES)を用い、膜構造(分子配向)およびその電子構造を明らかにする ことを目的としている。

#### [実験]

PEEM での測定は~1×10<sup>-7</sup>Pa 下で行い、試料には Cu 細線構造をもつ SiO<sub>2</sub> 基板(Cu-SiO<sub>2</sub> パターン基板) にPENを蒸着したものを用いた。Cu-SiO<sub>2</sub> パターン基板はアニール後Ar<sup>±</sup>スパッタ処理による清浄化を行い、 その後、10 分ほど大気曝露し測定用チャンバーに導入した。UPS、MAES の測定は~1×10<sup>-7</sup>Pa 下で行い、 試料には銅多結晶(polycrystalline Cu)、Si 自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を基板とし、PEN を蒸着したものを用いた。 polycrystalline Cu はAr<sup>±</sup>スパッタリングおよびアニールによる清浄化を行い、その後 10 分程度大気曝露し測 定用チャンバーに導入した。SiO<sub>2</sub>はアセトン超音波洗浄をし、500°C、60 分の加熱処理を実施した後に測定用 チャンバーに導入した。ペンタセンの蒸着は~1×10<sup>-5</sup>Pa で行った。PEEM の光源には水銀ランプ(hv~ 4.9eV)、UPS 光源には Hel(hv=21.2eV)を使用した。

#### [結果·考察]

PEN 未蒸着の Cu-SiO<sub>2</sub> パター ン基板の PEEM 像(図 1(a))では 像のコントラストが、Cu 領域が 明るく、SiO<sub>2</sub> 領域が暗くなってい る。PEN の膜厚 3nm の PEEM 像(図 1(b))では Cu 領域に暗い 領域(矢印で示す)が現れてくる。 PEN 分子で基板表面が覆われ ていると思われる PEN の膜厚 10nm (図 1(c)、PEN 分子が立



図 1: (a)Cu-SiO<sub>2</sub>パターン基板 (b)PEN(3nm)/ Cu-SiO<sub>2</sub>パターン基板 (c) PEN(10nm)/ Cu-SiO<sub>2</sub>パターン基板の PEEM 像

って配向している場合 6 層程度の膜厚に相当)の PEEM 像では Cu 領域の明るさは均一になるが、コン トラストが SiO2 領域より暗くなる。同じ PEN 分子で覆 われている膜表面の PEEM 像にコントラスト差が生じ ている。これは Cu 領域と SiO2 領域に成長した PEN 薄膜の IP が異なることを示している。さらに Cu-SiO2 パターン基板のCu領域の線幅が10µmであるのに対 し、PEN を 10nm 堆積すると Cu 領域と同じ輝度を持 つ領域の線幅が 12µmに広がり、下地とは異なるパタ ーン周期を形成している。図 2(a)、(b)は polycrystalline Cu 基板および基板に PEN を蒸着した 試料の UPS である。PEN 未蒸着での polycrystalline Cu 基板ではフェルミ端が観測され結合エネルギー 1.3eV付近にはCu<sub>2</sub>O由来のピークが現れている[1]。 これは清浄化を行った後、10 分程度大気曝露した polycrystalline Cu 表面が Cu および Cu<sub>2</sub>O に覆われ ていることを表わしている。この結果は XPS の結果と 一致している。さらに PEN の膜厚 0.25nm で polycrystalline Cu のフェルミ端は消失するが、PEN



図 2 : polycrystalline Cu および polycrystalline Cu の

UPS

(a) HOMO 領域 (b)Fermi 領域

の膜厚 1nm まで Cu<sub>2</sub>O 由来のピークが残っていることから、清浄化を行いその後 10 分程度大気曝露した polycrystalline Cu 上で成長した PEN は、膜形成初期段階では Cu 上に優先的に成長し、その後 Cu<sub>2</sub>O 上に 堆積していくと考えられる。図 1(b)で示した PEN の膜厚 3nm の PEEM 像で Cu 領域に明暗が混在している のは、polycrystalline Cu 上に不均一に成長した PEN 膜によるものと思われる。更に、膜厚が 0.25nm およ び 3nm の polycrystalline Cu 上に作成した PEN 膜のイオン化ポテンシャル(IP)はそれぞれ 5.03eV、4.94eV で、配向が乱れている PEN 膜の IP(=5.15eV)に近い[2]。一方 SiO<sub>2</sub> 上に作成した PEN 腹(膜厚 3nm)の IP は 4.80eV で PEN 分子が秩序性を持ち、立って配向している場合の IP(=4.85eV)とほぼ一致している[2]。 こでは示さないが、MAES の結果から polycrystalline Cu 上および SiO<sub>2</sub> 上の PEN 分子は立って配向するこ とが示されており、UPS の結果を支持するものである。さらに腹厚が 10nm の場合、polycrystalline Cu 上で PEN 薄膜の IP=4.94eV で SiO<sub>2</sub> 上の PEN 薄膜の IP=4.82eV より大きい。このことは 10nm の膜厚において も、polycrystalline Cu 上の PEN の方が SiO<sub>2</sub> 上の PEN よりが乱れた配向をとっていることを示している。こ の IP の大小関係は PEN 膜厚 10nm の PEEM 像(図 1(c))で、Cu 領域の方が SiO<sub>2</sub> 領域より暗く PEEM の 強度が低いことの原因となっている。PEN 膜厚 10nm の PEEM 像でみられた Cu 領域の広がりは、Cu 領域 に積層された PEN 膜と同じ IP をもつ乱れた配向の PEN 層が SiO<sub>2</sub> 領域にも広がっていることを示している。 **[まとめ]** 

CuとSiO2という異なる2種類の物資から構成される基板を用いた場合、下地の影響が少なくなると考えられる 10nm の膜厚においても、下地が分子配向に影響し電荷の移動機構に関連する IP も異なることがわかった。さらに、それぞれの下地上での膜成長も異なり有機膜の膜構造が下地のパターン周期とは異なる事がわかった。これは有機デバイスの LSI 化において、絶縁体と金属細線からなる微細配線プロセスの導入においては、それぞれの下地上での有機層の膜成長機構の違いを考慮した成膜プロセス設計の可能性が示唆される。

#### 参考文献

1. S. Evans, et al, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, ,71, 1044(1957)

2. N. Sato, et al, Chem. Phys. 109, 157 (1986).

#### ジオクチルクリセン超薄膜の電子分光・STM 観察

## (東京農工大工<sup>1</sup>・東京農工大院工<sup>2</sup>・東京農工大院 BASE<sup>3</sup>・ウシオケミックス(株)<sup>4</sup>) ○Elian Permatasari<sup>1</sup>、中川真輝人<sup>1</sup>、関川諒<sup>2</sup>、奥田昌平<sup>2</sup>、池田祥子<sup>2</sup>、山崎俊弥<sup>2</sup>、仲本真虎<sup>2</sup>、 尾崎弘行<sup>2</sup>、遠藤理<sup>2</sup>、荻野賢司<sup>3</sup>、大槻裕之<sup>4</sup>、岡本一男<sup>4</sup>

Electron spectroscopy and scanning tunneling microscopy of ultrathin dioctylchrysene films (Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.<sup>1</sup>, Grad. Sch. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.<sup>2</sup>, Grad. Sch. Bio-Appl. & Syst. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.<sup>3</sup>, Ushio Chemix Co., Ltd.<sup>4</sup>) •Elian Permatasari<sup>1</sup>, Makito Nakagawa<sup>1</sup>, Ryo Sekikawa<sup>2</sup>, Shohei Okuda<sup>2</sup>, Shoko Ikeda<sup>2</sup>, Shunya Yamazaki<sup>2</sup>, Matora Nakamoto<sup>2</sup>, Hiroyuki Ozaki<sup>2</sup>, Osamu Endo<sup>2</sup>, Kenji Ogino<sup>3</sup>, Hiroyuki Otsuki<sup>4</sup>, Kazuo Okamoto<sup>4</sup>

不活性な固体清浄表面に鎖状または平面環状の化合物をごくわず かに蒸着すると、分子が炭素骨格面を下地に平行にした flat-on 配向 で並んだ極薄 (0.3-0.4 nm) 単分子層が形成されるが、鎖と環を併せ 持つ分子の場合は、炭素骨格面と下地の距離や相対的位置関係が鎖

2,8-DOC

や環が単独の場合と異なり、また鎖・環・基板間の多様な相互作用の兼ね合いで、層数や基板温度の制御により特異な凝集構造が発現する可能性がある。このような薄膜は、(サブ)ナノマテリアル創成用の素構造として有用である。本研究では、2,8-ジオクチルクリセン (DOC) 極~超薄膜に対して、He\* (2<sup>3</sup>S, 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES)、He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS)、走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察を併用して、分子配向・配列の解明を目指した。

670 K 48 hの加熱により清浄化した高配向熱分解グラファイト (HOPG)の劈開面基板を120 Kに 冷却し、DOC 極薄膜 I を形成した。蒸着量  $\delta$  は flat-on 配向の単分子層の形成に要する量 1 ML か ら 4 ML の範囲で変化させた。また、同様に加熱後 120 K に冷却したステンレス基板に 10 ML 蒸 着して膜 II を得た。各膜を昇温しながら MAES・UPS の変化を追うとともに、別途 STM の試料 室でグラファイト基板に同じ手順で形成した 1 ML 膜に対し、基板温度 T = 200-290 K で PtIr 探 針を用いて定電流モードによる STM 観察を行った。

図1に膜Iの MAES の $T \cdot \delta$  依存性を示す。励起源 He\* は固体内部に侵入せず表面最上層を選択的にプローブす るため、いずれの MAES でもグラファイトのバンドが検 出されないことは、DOC が基板表面を覆い尽くしている ことを示す。1 ML、120-290 K で強調されるバンド A-E は主にオクチル鎖がつくる構造で、特に zigzag 面に垂直 な方向に大きな分布を有する pseudo- $\pi$  (p $\pi$ ) MO に基づく バンド E が著しく強いため、鎖の配向が flat-on であるこ とが分かる [1]。一方、バンド P<sub>9</sub>-P<sub>5</sub> は環の  $\pi$  MO に基づ き、特に 290 K での相対強度は、同温のグラファイト基 板にクリセンが flat-on で配向した場合と同傾向を示すた め、290 K における環の配向も flat-on である。120 K での  $\pi$ バンドの相対強度は 290 K のときと似ているが、220 K ではバンド P<sub>8</sub> · P<sub>6</sub>の相対強度が幾分増大する。これらの バンドを与える  $\pi_8 \cdot \pi_6$  MO は  $\pi_9 \cdot \pi_7 \cdot \pi_5$  MO とは異なり



図1 膜Iの MAES の  $T \cdot \delta$ の依存性。上 部に flat-on 配向したクリセンの単分子 層の MAES を示す。

環の置換位置に大き な分布を持つため、 220 Kでは配座(鎖の 延びる方向)が異な る可能性がある。

2 ML の 220・290 K では 1 ML の各 MA ES と似た強度分布 がみられ、最上層分 子の配向が flat-on で あることが分かる。4 ML の 290 K ではバ



図2 膜IIの MAES・UPS の T 依存性。n-C44H90結晶膜の MAES も左上部に示す。

ンドEが弱くなり、メチル末端のCH結合に分布 する $\sigma_{CH}(oct)^{ter}$  MOに基づくバンドMが強調され る一方、バンド $P_9-P_5$ が弱くなる。これは、He\* の一部が折れ曲がった鎖のメチル末端と相互作用 し、環への接近が妨げられていることを意味する。

図 2 に膜 II の MAES・UPS の *T* 依存性を示す。 120 K の MAES ではバンド E・P<sub>9</sub>-P<sub>5</sub>が強調され ているが膜 I の場合と比べその程度が小さく、最 上層の鎖・環が平均的には横たわっているものの、 配座・配向が乱れた状態であると考えられる。 $T \ge$ 



図3 (a) DOC の1 ML 膜の STM 像 (20 nm × 20 nm)。 観測温度 280 K、バイアス電圧 1.50 V、トンネル電 流 0.10 nA。(b) DOC 単分子層のモデル分子配列。

220 K では、バンドA、C、D、E および P<sub>9</sub>-P<sub>5</sub>が消失する一方、バンド M が明瞭に現れ、直立し たアルカンから成る結晶膜の MAES とよく似た強度分布を示す [2]。UPS のバンド P<sub>9</sub>-P<sub>5</sub> に注目 すれば、昇温に伴い高  $E_k$ 側にシフトして分子充填の密度・規則性の増大を示すとともに、強度が 弱くなり膜面から深いところに埋もれた環の MO から放出された電子が上方のアルキル鎖の林で 非弾性散乱を受けやすくなり、表面から脱出しにくくなったことを示す [3]。これらの事実から、 膜 II がメチル末端を膜面に露出して林立した鎖とその下に配置された環の層 (とさらに下の鎖の 層) から成る LB 膜様構造を有すると考えられる。

図 3(a) にグラファイト上の1 ML 膜の STM 像を示す。 $a_2$  方向の明るい楕円部の連なりがクリ セン環の並びに基づくが、各楕円が1つの環に対応するわけではない。高速フーリエ変換により 格子定数  $a_1 = 2.3 \pm 0.1$  nm,  $a_2 = 1.9 \pm 0.1$  nm,  $\gamma = 101 \pm 6^\circ$  を得た。これらの定数は(b)の分子配列で 説明できる ( $a_1 = 2.3$  nm、 $a_2 = 1.9$  nm、 $\gamma = 98^\circ$ )。 $a_1$ 方向に隣接分子がオクチル鎖を側面で密着させ て鎖状配列を形成し、この無限鎖が2つずつのペアをつくり2次元的に充填する。DOC のパーツ ごとに見れば、オクチル鎖は2つのペアがやや緩く接し4本ずつの会合体をつくり、隣の会合体 との間が空く。また、クリセン環は $a_2$ 方向に密に1次元配列するが、同一ペア内の2環(青と緑)の 関係と異なるペアに属する隣接環(青と赤)の関係は同一ではない。DOC 分子がflat-on 配向で並ぶ と環は下地から浮いた状態になるが、鎖がその充填を幾分犠牲にして、環同士の密な充填を優先 させているかのようにみえ、鎖-基板・環-基板・鎖間・環間相互作用のバランスまたは"綱引"に よる特異な凝集構造の発現例として興味深い。

[1] S. Yamazaki et al., J. Phys. Chem. C, 117, 2121–2128 (2013). [2] H. Ozaki et al., J. Am. Chem. Soc., 112, 5735–5740 (1990). [3] S. Yamazaki et al., Chem. Lett., 44, 73–75 (2015).

## Pt(111)上の氷薄膜における H/D 交換反応

(京大院・理) 〇加藤史明、原田国明、大槻友志、相賀則宏、杉本敏樹、渡邊一也、松本吉泰

#### H/D exchange reaction on ice films on Pt(111)

(Kyoto Univ.) OF. Kato, K. Harada, Y. Otsuki, N. Aiga, T. Sugimoto, K. Watanabe and Y. Matsumoto

【要約】 Pt(111)上に H<sub>2</sub>O 結晶氷薄膜を作製後、その上に等量の D<sub>2</sub>O 氷を成長させた二層 構造の結晶氷薄膜に対し、昇温脱離法(TPD)と反射型赤外吸収分光法(IRAS)を用いて、氷薄 膜表面からの脱離水分子の同位体組成と、氷薄膜全体の同位体組成をそれぞれ評価した。こ れらを用いて H/D 交換反応の進行度を評価することで、氷の昇華温度領域での H/D 交換反 応は氷薄膜内部よりも表面近傍で進行し、水分子の脱離に伴って H/D 交換反応が促進される ことを明らかにした。

【序】 プロトン移動は氷における電気伝導を担う基本的な過程であり、一般に H/D 交換反応(H<sub>2</sub>O + D<sub>2</sub>O ⇒ 2HDO)を促進する。近年、バルク氷と氷薄膜とでプロトンの拡散速度は大きく異なることが明らかとなり、その起源は氷薄膜表面の存在ではないかと推測されている[1,2]。しかし、氷表面と氷内部とでのプロトン拡散を同一条件で比較した例はなく、氷表面の寄与の詳細は未解明である。そこで本研究では、氷薄膜表面と内部の H/D 交換反応を分離して観測することで、プロトン拡散に対する表面の効果を明らかにすることを目的とした。

【実験】 実験はベース圧力 5×10<sup>-8</sup> Pa の超高真空下で行った。135 K に保持した Pt(111)を 1.3×10<sup>-6</sup> Pa の H<sub>2</sub>O ガス雰囲気(H<sub>2</sub>O 約 95 %, HDO 約 5 %)に曝し、その後 120 K へ冷 却、1.3×10<sup>-6</sup> Pa の D<sub>2</sub>O ガス雰囲気(D<sub>2</sub>O 約 85 %, HDO 約 15 %)に曝すことで、全被覆 率 5 ~ 50 ML の二層構造の結晶氷薄膜を作製した。曝露ガスの同位体組成評価は四重極型質 量分析器(QMS)を用いて行った。氷薄膜作成後、0.1 K/s の昇温速度で Pt(111)を加熱して、 TPD と IRAS の同時測定を行った。IRAS 測定は 30~45 秒積算(149~223 scan)で行い、

約3~4Kの温度間隔で昇温過程の氷薄膜の IRAS スペクトルを測定した。IRAS スペクト ルは、H<sub>2</sub>O, HDO, D<sub>2</sub>O が中心波数の異なる ピーク(~1640 cm<sup>-1</sup>, ~1490 cm<sup>-1</sup>, ~1220 cm<sup>-1</sup>) を持つ変角振動領域に着目して氷薄膜全体の 同位体組成評価を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に 26 ML D<sub>2</sub>O / 26 ML H<sub>2</sub>O 氷薄膜に対する TPD 結果を示す。Fig. 1 の挿入図のように、一般に H<sub>2</sub>O 氷は D<sub>2</sub>O 氷



Fig.1 26 ML D<sub>2</sub>O / 26 ML H<sub>2</sub>O 氷薄膜に対する TPD 結果(挿入図: 35 ML 純 H<sub>2</sub>O 氷、及び 46 ML 純 D<sub>2</sub>O 氷に対する TPD 結果)

に比べて脱離開始温度が低いが、二層構造の氷薄膜においては上地の  $D_2O$  の存在によって、 155 K 程度まで  $H_2O$  の脱離が抑えられることが分かった。また、温度上昇に伴う自己拡散、 プロトン拡散で二層構造が次第に崩れていることも明らかとなった。脱離フラックスの面積 から脱離全量の同位体組成を算出すると、 $H_2O:HDO:D_2O \Rightarrow 1:2:1 \ge HDO$  の脱離量が  $H_2O, D_2O$  に比べて多く、この同位体組成は H/D 交換反応の平衡状態の組成と一致した。さ らに、この結果は 5~50 ML の範囲で被覆率に依存せずに観測されることが明らかとなった。

Fig. 2 (a) に、10 ML D<sub>2</sub>O / 11 ML H<sub>2</sub>O 氷薄 膜の TPD と同時測定した変角振動領域の IRAS スペクトルの温度変化を示す。昇温に伴う強度減 少は主に氷薄膜の脱離に由来するものである。こ のスペクトルにおける~1220 cm<sup>-1</sup>,~1490 cm<sup>-1</sup>, ~1640 cm<sup>-1</sup> のピーク高さの解析から、氷薄膜全 体の同位体組成の温度変化を得た。その結果を Fig. 2 (b) に示す。120 K から 150 K にかけて HDO が増加し、氷薄膜内部での H/D 交換反応が 緩やかに起こっていることが明らかとなったが、 HDO の生成量は H<sub>2</sub>O、D<sub>2</sub>O の存在量に対して 3 分の 1 以下と圧倒的に少ないことが分かった。

IRAS の結果から明らかとなった氷薄膜内部での H/D 交換反応の進行度は、Fig. 1 の脱離フラックスの面積から得られた脱離水分子総量の同位体組成を説明することはできない。これらの結果から、氷薄膜内部での H/D 交換反応に比べ、 氷薄膜表面での H/D 交換反応は脱離の際に劇的に進行していることが明らかになった。



Fig.2 IRAS スペクトル測定結果 (a) 10 ML D<sub>2</sub>O / 11 ML H<sub>2</sub>O / Pt(111) の TPD との同 時測定 IRAS スペクトル。(b) (a)のピーク高 の解析で得られた氷薄膜全体の同位体組成 の温度変化

氷表面において、擬似液体層の存在が氷のプロトン電導度を増大させることはよく知られている[3]。しかし、擬似液体層は200K以下の温度領域では存在しないことが確認されている[4]。従って、今回観測したH/D交換反応の進行は擬似液体層を介してはおらず、氷表面における脱離過程が過渡的にプロトン拡散を誘起したことを意味する結果である。

#### 【参考文献】

- [1] Frank E. Livingston, Galen C. Whipple, and Steven M. George, J. Chem. Phys. 108, 2197 (1998).
- [2] Eui-Seong Moon, Jinha Yoon, and Heon Kang, J. Chem. Phys. 133, 044709 (2010).
- [3] Victor F. Petrenko and Robert W. Whitworth, Physics of Ice (Oxford University Press, 1999).
- [4] Xing Wei, Paulo B. Miranda, and Y.R.Shen, Phys. Rev. Lett. 86, 1554 (2001).

## 化学修飾自己組織化単分子膜への有機金属ナノクラスターの ソフトランディング

(慶大・理工<sup>1</sup>, JST-ERATO<sup>2</sup>, 慶應義塾基礎科学・基盤工学インスティテュート<sup>3</sup>) 平田 直之<sup>1</sup>, 菅 彰一郎<sup>1</sup>, 野口 裕司<sup>1</sup>, ○中嶋 敦<sup>1,2,3</sup>

## Soft-landing of organometallic nanoclusters onto chemically modified self-assembled monolayers

(Faculty of Sci. & Tech., Keio Univ.<sup>1</sup>, JST-ERATO<sup>2</sup>, KiPAS<sup>3</sup>) Naoyuki Hirata<sup>1</sup>, Shoichiro Suga<sup>1</sup>, Yuji, Noguchi<sup>1</sup>, OAtsushi Nakajima<sup>1,2,3</sup>

【序】気相中で生成される様々な有機金属ナノクラスターは、その特異的な構造に由来する磁気 特性や光学応答性を示すことが知られている。これらクラスターを機能単位としたナノデバイス 応用に際しては、サイズ選別したクラスターの配向を精密に制御し、固体表面上に担持すること が極めて重要である。これまで当研究室では、固体基板として有機分子の自己組織化単分子膜 (SAM)を用い、ソフトランディング法によるクラスターの非破壊蒸着を確立させ、さらに SAM の化学変換によってクラスターの吸着形態が変化することを見出してきた[1,2]。本研究では、末 端基に化学変換を施したカルボキシ基(COOH-)、メチルエステル基(COOMe-)、エチルエステ ル基(COOEt-) 末端の SAM それぞれにクロムーベンゼンサンドイッチクラスター(Cr(Bz)<sub>2</sub>) をソフトランディングさせ、Cr(Bz)<sub>2</sub> の吸着形態を反射型赤外吸収スペクトル(IRAS)と昇温脱 離分光法(TPD)により評価し、化学修飾された末端基の立体効果を明らかにした。

【実験】 SAM 基板は、金(111)単結晶基板をピランハ試薬(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:1)にて化学研磨したのち、16・メルカプトへキサデカン酸の溶液(~0.5 mM, 15%(v/v)のトリフルオロ酢酸を添加)に20時間浸漬させることで作成した。このとき、COOH-, COOMe-, COOEt-SAM はそれぞれ、アセトン、メタノール、エタノールの溶媒選択により作り分けた。20時間の浸漬後、基板は溶媒、およびアンモニア水と溶媒の混合溶液で洗浄して乾燥させたのち、クラスター蒸着チャンバーに導入した。Cr(Bz)<sub>2</sub> 正イオンはレーザー蒸発させた Cr 原子とベンゼン蒸気を気相中で反応させて合成し、四重極質量選別器を用いてサイズ選別したのち 20 eV の衝突エネルギーで 180-200 K に冷却された SAM 基板へソフトランディングした。Cr(Bz)<sub>2</sub> の蒸着量は、Cr(Bz)<sub>2</sub> 正イオンが基板上で中性化される際に基板に流れるトンネル電流の積分値から見積もった。蒸着後は IRAS とTPD を測定し、SAM の末端基による Cr(Bz)<sub>2</sub> の吸着形態および熱的安定性の違いを検証した。

【結果と考察】 図1に Cr(Bz)<sub>2</sub>を(a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM に  $2.0 \times 10^{14}$  個ソフ トランディングした後の IRAS スペクトル (蒸着前の SAM 基板をバックグラウンドとした)を 示す。いずれの SAM 基板においても、Cr(Bz)<sub>2</sub>に由来する 3 つのピーク (A<sub>2u</sub>: 972 cm<sup>-1</sup>, E<sub>1u</sub>: 996, 1428 cm<sup>-1</sup>) が観測されており、クラスターが非破壊的に蒸着されていることが確かめられた。一 方、ピークの相対強度比に着目すると、図1 (a)では A<sub>2u</sub>、(b)では E<sub>1u</sub>の振動モードが強く観測さ れ、(c)ではその中間に近い状態となっている。IRAS の表面選択則により、ピークの相対強度比

は SAM 基板に吸着された Cr(Bz)2 の配向を反映し ていることから、末端基を変えると Cr(Bz)2 の配向 が変化することがわかる。COOH-SAM(図 1(a))では、 Cr(Bz)2 は分子軸が基板法線方向に近い配向を示唆 しており、この吸着形態は  $Cr(Bz)_2$  のベンゼン環 $\pi$ 電子と末端のカルボキシ基との OH-π 相互作用に 起因している[2]。一方、COOMe-SAM(図 1(b))では Cr(Bz)2 は分子軸が基板法線方向から大きく傾いた 配向であり、これは膜内部に侵入した吸着形態と考 えられ、アルカンチオール (Cn-) SAM の内部にソ フトランディングされた結果[1]に類似している。ま た、COOEt-SAM(図 1(c))においては、Cr(Bz)2は無 配向に吸着していることを示唆している。これは末 端基の立体構造が大きいために膜内部への侵入が妨 げられたためと考えられる。さらに、図1(a)~(c)で は 1700~1750 cm<sup>-1</sup>、(b), (c)では 1150~1300 cm<sup>-1</sup>付 近に負の吸収ピークが検出された。これらはそれぞ れ末端基の C=O 伸縮振動とエステルバンドに帰属 される波数領域であり、Cr(Bz)2の衝突により末端基 の一部が脱離したことを反映していると考えられる。

図 2 に Cr(Bz)<sub>2</sub> を(a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM それぞれに 4.0×10<sup>13</sup>個をソフトラン ディングした際の TPD スペクトルを示す。(a), (b) では 260, 320~330 Kの2本、(c)では 260 Kの1本 の脱離ピークが観測されたことから、Cr(Bz)<sub>2</sub> は COOH-, COOMe-SAM では 2 種類、COOEt-SAM では 1 種類の吸着形態を有していることがわかった。 このうち 260 Kのピークは、Cr(Bz)<sub>2</sub>を気相堆積法 (PVD) によって C<sub>18</sub>-SAM に物理吸着させた際の







図 2 (a) COOH-, (b) COOMe-, (c) COOEt-SAM 基板に蒸着した Cr(Bz)<sub>2</sub>の TPD スペクトル

脱離温度領域[1]であることから、膜上に吸着された  $Cr(Bz)_2$ の脱離に起因している。したがって  $Cr(Bz)_2$ は、いずれの SAM においても膜上に吸着された成分が存在し、特に COOEt-SAM では ほとんどがその成分と考えられる。一方、COOH-, COOMe-SAM で観測された 320~330 K のピ ークは、 $Cr(Bz)_2$ が一層強く吸着された状態、すなわち SAM 膜内部からの脱離成分と考えられる。

以上から本研究では、SAM 末端の化学変換により Cr(Bz)2の吸着形態が変化し、特に立体効果の大きい COOEt-SAM では Cr(Bz)2の膜内部への侵入が顕著に妨げられることを見出した。

#### 【文献】

S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* 112, 6891 (2008).
 K. Ikemoto, S. Nagaoka, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* 113, 4476 (2009).

平面脂質二分子膜形成確認のための電気—画像同時計測装置の改良

(広島市大院、群馬大院理工)

〇松井晃大,藤原久志,石渡孝,園山正史

Improvement of the simultaneous electrical and optical measurement system for

confirming the formation of a bilayer lipid membrane

(Hiroshima City Univ, Gunma Univ)

oK. Matsui, H. Fujiwara, T. Ishiwata, and M.Sonoyama

#### 【序】

我々は、情報科学の生命分子科学研究への応用を目指して、種々の試みに取り組んでいる。本 研究では、電気—画像同時計測装置の改良を行い、平面脂質二分子膜の作成と応用に資すること を目指している。

#### 【従来の電気ー画像同時計測の概要】

平面脂質二分子膜は電解質溶液中に入れた仕切り板 の穴に人工的に作ることが出来る。その方法は単純で、 脂質分子を溶かした有機溶媒(n-デカン等)を穴に付 着させ放置するだけで良い。我々は、電気-画像同時 計測装置を開発し、平面脂質二分子膜の形成過程を観 測した(図1)<sup>1)</sup>。得られた同時計測データの解析より、 自発的に出現した二分子膜が周囲を二分子膜化しなが ら成長すること(=二分子膜形成)を確証する方法を 確立した。

#### 【新たな電気-画像同時計測装置の構成】

近年の光源およびコンピュータの発展を基に、従来の 電気—画像同時計測装置の改良を行った。具体的には、 光源は波長 405 nm のファイバ出力 LED 光源(FOLS-01、澤木工房)へ変更した。また、電気-画像同時計測 装置は、インピーダンス計測器(3522-50 LCR ハイテス タ, HIOKI)と CCD カメラ(VLG-02M, Baumer)とパ ーソナルコンピュータ(2 台から 1 台に集約)の組み合

わせで構築した。パーソナルコンピュータの仕様は、CPU (Core i7-4960X, Intel)、マザーボード (P9X79-E WS, ASUS) で、OS として Windows7 Professional 64-bit (Microsoft) をインストールし ている。インピーダンス計測器とコンピュータの接続には、GPIB (NI GPIB-USB-HS, National Instruments)を用い、CCD カメラとコンピュータの接続には、ギガビットイーサネットを用いた。

#### 【インピーダンス計測記録プログラムおよびカメラ撮影記録プログラムの開発】

インピーダンス計測器の計測・表示・記録を行うプログラムは、Win32 API 関数および GPIB の ライブラリ関数 (NI-488.2)を主体として作成した。また、CCD カメラの画像撮影・表示・記録を 行うプログラムは、Win32 API (Application Programming Interface) およびライブラリ関数 (Baumer-



図1:平面脂質二分子膜形成過程の 電気-画像同時計測



図2:電気-画像同時計測装置

#### GAPI SDK v1.7)を主体として作成した。

#### 【制御プログラムの開発】

電気-画像同時計測を実現するために、インピーダンス計測記録プログラムとカメラ撮影記録 プログラムを制御するためのプログラムを Win32 API 関数を用いて作成した。

制御プログラムは親プロ セス、インピーダンス計測記 録プログラムおよびカメラ 撮影記録プログラムは子プ ロセスとなる。ユーザーから の計測の指示 (ダイアログ画 面の操作)により、親プロセ スは、プロセス間通信で「計 測準備」のメッセージを送 る。メッセージを受けた子プ ロセスは、自身に計測スレッ ド関数を起動し「待機状態」 となる。そして、親プロセス が一定の時間間隔で「計測命



図3:制御プログラム(親プロセス)と

令」を送る毎に、計測スレッド関数は待機状態を解除し計測データを取得する。

#### 【試験計測の概要と結果】

デジタル遅延パルス発生器 (DG535,Stanford Research Systems) により、周期 1s で方形波 パルス (パルス幅 150ms)を発生させ、試験回 路のインピーダンスを変化させる(トランジス タのスイッチングを利用)と共に、LED 光源を ストロボ発光させた。これを電気一画像同時計 測装置(計測周波数 5 Hz)で測定した(図 4)。 インピーダンス変化検出時に LED 光源の発光 を撮影できており、電気一画像同時計測が成さ れていることが確認できた。



図4:電気-画像同時計測装置の試験結果

#### 【今後の課題】

ジフィタノイルホスファチジルコリンを膜形成脂質として、平面脂質二分子膜の形成過程を観察し、改良した電気-画像同時計測装置の性能試験を行う。さらに、完成した装置を用いて、部 分フッ素化リン脂質による平面脂質二分子膜形成を試みる予定である。

#### 【参考文献ほか】

1) H.Fujiwara, M.Fujihara, and T.Ishiwata, J. Chem. Phys., 119, 6768, (2003).

計測(撮影)記録制御プログラム(子プロセス)の動作

## 金電極表面への一酸化窒素還元酵素(NOR)固定と その電気化学活性

(北海道大学<sup>1</sup>、理化学研究所<sup>2</sup>)山木 邦亮<sup>1</sup>、加藤 優<sup>1</sup>、當舍武彦<sup>2</sup>、○八木 一三<sup>1</sup> Modification and Electrochemical Activity of NOR modified on Au electrodes

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, RIKEN<sup>2</sup>) Kuniaki Yamaki<sup>1</sup>, Masaru Kato<sup>1</sup>, Takehiko Tosha<sup>2</sup> and <u>Ichizo</u> <u>Yagi<sup>1</sup></u>

#### 【緒言】

近年、多くの開発途上国では、急激な人口や家畜数の増加に対処するため大量の窒素肥料を使用した食料や牧草の生産が行われ、硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)や亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub>)による土壌および地下水汚染が顕在化してきている。[1] これは酪農が盛んである北海道にも当てはまる。NO<sub>3</sub>・や NO<sub>2</sub>・による地下水汚染は、Blue baby syndrome などの健康被害を引き起こす。更に、NO<sub>3</sub>・や NO<sub>2</sub>・は土壌細菌の代謝によって一部が一酸化窒素(NO)や亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O: 笑気ガス)として大気中に放出されることで、地球環境にも悪影響を与える可能性がある。NO は大気中で酸化され、大気汚染や酸性雨の原因となる NO<sub>2</sub>になる。N<sub>2</sub>O はオゾン層破壊[1]や地球温暖化[2]にも寄与すると考えられている。

このような土壌汚染や地下水汚染による負の連鎖を食い止めるためには、NO や N<sub>2</sub>O を発生しな い地下水浄化システムの開発が急務である。特に、NO<sub>3</sub>や NO<sub>2</sub>を還元して、N<sub>2</sub>もしくは有効窒素 資源である NH<sub>3</sub>や NH<sub>2</sub>OH へ高選択的に変換できるシステムの開発が望まれている。貴金属電極 触媒(Pd や Sn/Pd など)を用いた硝酸還元が研究されているが、反応条件(酸性溶液でのみ活性)や 還元生成物の選択性などに問題があるため[3,4]、実用性に欠ける。

本研究では中性溶液中で高い硝酸還元能を示す電極触媒の開発を最終目標としているが、そ

の端緒として、自然界における窒素サイクルに 寄与する硝酸還元酵素群に着目し、それらの 反応活性中心を人工的に模倣することを目論 んでいる。NORは、NOからN<sub>2</sub>Oへの還元反 応を触媒する膜タンパク質であり、その反応中 心は heme b<sub>3</sub>と Fe<sub>B</sub>から成る(Fig. 1)が、その 触媒反応機構は長年議論されて続けているも のの、未だ決着はついていない[5]。本発表で は、NOR の触媒活性発現機構を解明するた め、酵素自体を電極表面に固定し、NO 還元 を電極表面で駆動しながら、*in situ* 分光法等 により計測するための試みについて報告する。

電極基板は、スライドガラス上に Ti 密着層を



Fig. 1 一酸化炭素還元酵素(NOR)の構造(左)と、 その内部に存在する反応活性中心における鉄イオン の配置(右)

#### 【実験方法】

介して Au を蒸着した基板をベースに、その表面に直径 13 nm~14 nm の Au ナノ粒子を修飾し、

ラフネスファクターを10程度まで増大させることで調製した。この表面にカルボキシ基やアミン基を末端に有するフェニルジアゾニウム分子を電気化学グラフティングにより固定した。末端にチオールを有する分子も検討したが、NO 還元反応が起こる電位において、チオール基の還元脱離反応が起こってしまったため、上記の手法を採用した。カルボキシ末端もしくはアミン末端を有する単分子膜修飾Au表面にNORをアミド結合により固定することを試みた。また、ベアのAu表面に直接金属酵素を固定すると、多くの場合、変性してしまうことが知られているが、NOR では不明であったため、直接固定する方法も試みた。このようにして調製した3種類の電極について、NO をバブリングした中性電解質水溶液中でNO 還元活性を電気化学的に評価した。

#### 【結果および考察】

調製した3つの NOR 修飾電極における NO 還元活性を評価したところ、いずれも NO が存在しないブランク溶液中のサイクリックボル タモグラム(CV)と比較して、NO 存在下では明 確な還元電流の増大が観測された。その立ち 下がり電位は、NHE に対して約-0.2 V であり、 NOR 修飾法に対する依存性は認められなか った。特に、ベアの Au 電極表面に NOR 水溶 液をキャストしただけの NOR 固定 Au 電極でも



Fig. 2 アミノ末端を有する単分子層修飾 Au 電極にア ミド結合を介して NOR を固定化した模式図と考えら れる反応

NO 還元活性が確認できたことは、NOR の構造が比較的安定で、金属表面でも変性しにくいことを 示唆している。一方、還元電流の値を比較すると、アミン末端を有する単分子膜を構築した後、アミド 結合により NOR を固定化した電極で、他の電極と比較してわずかに大きな還元電流を観測できた (Fig.2)。この原因として COOH 残基を有するグルタミン酸およびアスパラギン酸が NOR の電子受 容部位周辺に存在し、電極表面に近接して固定化される可能性が考えられる。ただし、現状では差 異が小さいため、よりラフネスを増大させた基板を調製することが喫緊の課題となっている。

今後、表面増強赤外分光(SEIRAS)法や表面増強ラマン散乱(SERS)分光法、振動和周波発生(VSFG)分光法などの振動分光法を駆使した NOR 配向状態の特定や水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いた NOR 固定量の決定などについて逐次検討を行ってゆく。

#### 【参考文献】

- [1] H. Suzuki, 窒素酸化物の事典, 丸善出版, 2008
- [2] A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann, Science 326, 123-125 (2009).
- [3] K. Shimazu, et al., J. Electroanal. Chem. 601, 161-168 (2009)
- [4] Y. Y. Birdja, et al., *Electrochim. Acta* **140**, 518-524 (2014).
- [5] T. Hino et al., Science 330, 1666-1670 (2010)

## 動的核分極 NMR 法を用いた大きさの異なる ベシクル表面での水の流動性の解析 (北大・院総化<sup>\*</sup>, 北大・院理<sup>\*\*</sup>, JST さきがけ<sup>\*\*\*</sup>) ①近藤僚太<sup>\*</sup>, 景山義之<sup>\*\*,\*\*\*</sup>, 武田定<sup>\*\*</sup> Rheology of water on vesicular surface as studied by DNP-NMR (Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.<sup>\*</sup>, Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>\*\*</sup>, JST PRESTO<sup>\*\*\*</sup>) ②Ryota Kondo<sup>\*</sup>, Yoshiyuki Kageyama <sup>\*\*,\*\*\*</sup>, Sadamu Takeda<sup>\*\*</sup>

[背景と目的]

核磁気共鳴(NMR)は、有機化合物の構造決定や分子の運動情報など様々な情報を与えてくれる 測定法の一つである。しかし、IR や ESR などの他の分光法と比べると、感度が低いという欠点が ある。そこで、動的核分極 NMR(Dynamic Nuclear Polarization NMR; DNP-NMR)が近年注目を浴び ている。DNP-NMR は、静磁場下でゼーマン分裂した核スピンと電子スピン間の交差緩和を利用 して、核スピンの分極を大きくする方法であり、電子スピン共鳴マイクロ波の照射下で、ラジカ ル分子近傍の核磁気共鳴シグナルを増強させる。このため、位置特異的な NMR シグナルを得る こともできる。この DNP-NMR を用いることで、様々な界面に存在する水の性質の解明が行われ てきた。

本研究では、Fig.1 に示すよう に、両親媒性ラジカル分子(1)と 卵黄レシチン(2)からなる混合ベ シクルの分散水を対象にした DNP-NMR 測定を行い、大きさ の異なるベシクル表面での水の 流動性の違いについて検討した ので報告する。



Fig. 1. 模式図

[実験方法]

1と2の混合物(モル比1:50)に水を加えて、超音波照射を行い、220 nmのメンブレンフィルターに通すことでラージベシクル(LV)分散液を得た。また1と2の混合物(モル比1:50)に水を加えて、ボルテックスミキサーで撹拌することでジャイアントベシクル(GV)分散液を得た。それぞれの分散液をキャピラリーチューブに入れ、その上にフッ素系不活性液体を注ぎ蓋をした。これらの試料に対して ESR 測定を行った後、共鳴するマイクロ波を照射しながら<sup>1</sup>H 核の DNP-NMR 測定を行った。

[結果と考察]

動的光散乱粒径分布計測の結果、LV の直径は 300~500 nm、GV の直径は 6~10 µm であった。ESR 測定 結果を Fig.2 に示す。ラジカルの回転運動の異方性から、 ラジカル分子は束縛された環境、つまりベシクルの膜 に埋め込まれていることが分かる。g 値はともに 2.006 であった。

DNP-NMR スペクトルを Fig.3 に示す。NMR シグナ ル増強度は、マイクロ波の出力に応じて上昇した(Fig.4)。



Fig. 2. <u>1</u>の ESR スペクトル (青:LV 分散液,赤:GV 分散液)

マイクロ波を照射しているときのNMR スペクトルピークの積分値は、照射していない時に比べ、 LV 分散液では最大 29 倍、GV 分散液では最大 48 倍大きくなった。縦緩和時間(*T*<sub>1</sub>)もマイクロ波 の出力に応じて上昇した。

NMR シグナル増強度は次の式で表すことができる。[1]

$$E = 1 - \zeta f s \left| \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \right|$$

ここで、E: 増強度、 $\zeta$ : カップリング因子、f: 漏れ因子、s: 飽和因子、 $\gamma$ : 磁気回転比である。  $\zeta$ はラジカル分子と水分子の間の磁気双極子相互作用の変動の相関時間と関係しており、 $\zeta$ が大き いほど水の流動性が高い。DNP による NMR シグナル増強度と  $T_1$ のマイクロ波出力依存性から、 LV 分散液と GV 分散液の磁気双極子自己緩和速度定数( $k_\sigma$ )と磁気双極子交差緩和速度定数( $k_\rho$ )を求 め、 $\zeta$ を求めた。いずれの分散液においても、相関時間は 100 ps 程度であった。スペクトルのマ イクロ波出力依存性をより詳細に解析することで、LV 周りの水と GV 周りの水の流動性(運動性) の違いを明確にしていく予定である。



[1] Songi Han et al., Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., 74, 33-56 (2013).

Development of surface plasmon sensor in far-ultraviolet use aluminum thin film (Kwansei Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ.<sup>2</sup>, Shizuoka Univ.<sup>3</sup>, JST-CREST<sup>4</sup>) Takayuki Ryoki<sup>1</sup>, Ichiro Tanabe<sup>1</sup>, Yoshito Tanaka<sup>2</sup>, Takeyoshi Goto<sup>1</sup>, Masakazu Kikawada<sup>3</sup>, Wataru Inami<sup>3,4</sup>, Yoshimasa Kawata<sup>3,4</sup>, Yukihiro Ozaki<sup>1</sup>

#### 【序論】

金属薄膜/誘電体界面で生じる伝搬型表面プラズモン共鳴(SPR)を利用したSPRセンサーは、金属表面の屈折率変化を鋭敏に検出することから、DNA やタンパク質などの検出、単分子層をはじめとした薄膜形成評価など、広く研究・実用化されてきた。本研究では、波長 200 nm 以下の遠紫外(FUV)域を利用した、新しい遠紫外 SPR センサーの開発を目指す。まず、当研究室では、多くの物質が FUV 域で高い屈折率・誘電率を持つことを明らかにしてきている。したがって、遠紫外光を利用した SPR センサーには、高いセンサー感度を期待することができる。また、遠紫外域において各物質は固有の吸収スペクトルを持ち、その吸収波長において誘電率・屈折率が急激に変化する。すなわち、遠紫外 SPR センサーは、使用波長によって検出物質を選択する、これまでにない新たな特色も期待できる。さらに、従来の SPR センサーに利用される、可視光よりも短波長の遠紫外光を利用することによって、エバネッセント波の染み出し深さはわずか数十 nm となる。すなわち、金属薄膜表面の限られた領域において空間選択的なセンシングが可能となる。これにより、単分子層などの表面近傍の微小な屈折率変化も鋭敏に検出することができる。本研究では、高いプラズマ周波数を示すアルミニウム(AI)薄膜を利用した遠紫外 SPR センサーの開発状況に関して報告する。

【実験システム】

光学プリズムの材料として、本研究では遠 紫外域に吸収が少なく屈折率の高いサファ イアを用いた。このサファイアプリズム上 に、数値シミュレーションにより最適化し た膜厚を基に、23.5±0.2 nm のアルミニウ ムを蒸着した。本研究では、サファイアプ





リズム中に重水素ランプからの光を入射し、AI 薄膜を蒸着した界面で全反射した光を 検出するが、遠紫外光の検出には光路中から水蒸気や酸素を除去する必要がある。そ こで、図1に示すように、装置内を乾燥窒素で置換することによって、光学部を窒素 雰囲気とした。また、サファイアプリズムを介して光路部と試料部を分離することで、 試料部を大気中に開放しており、AI 薄膜上の環境を自由に制御できる[1]。 本システ ムを使うことで、入射角度 (60-88°) を変えながら、波長 150-300 nm の反射スペク トルを測定することができる。本研究では、(1)AI 薄膜上の雰囲気を純水として、遠 紫外光照射による表面プラズモン共鳴の入射角依存性を測定した。(2)AI 薄膜上の雰 囲気を空気、純水、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(HFIP)に変化させ、波 長 160 nm における反射率角度依存性を測定した。

【結果】

入射角度を変化させ、測定した AI 薄膜/純水の波長スペクトルを図2に示す。入射角 度の増加に伴い、プラズモン共鳴ピークは高エネルギー側へシフトしていったが、共 鳴ピークのシフト量は徐々に小さくなっていった。また、入射角変化による共鳴ピー クのエネルギーシフトについて図3に示す。波長スペクトルと同様に、入射角の増加 に伴い、共鳴ピークのエネルギーは増大するが、エネルギーシフト量は減少していく 様子が観測された。これらの入射角変化による共鳴ピークシフトの挙動は、表面プラ ズモンの分散関係と類似していることが分かる。したがって、遠紫外光励起による表 面プラズモン共鳴の入射角依存性を評価することに成功した。



波長 160 nm の光照射により測定された、Al 薄膜の反射率角度依存性を図 4 に示す。 Al 薄膜上が空気(屈折率~1)の場合、低角側に向けて反射率が低下していき、さらに低 角側にディップを持つことが示唆された。

純水(屈折率~1.333)とHFIP(屈折率~1.275) では、逆に高角側に向けて反射率が低下し ていき、さらに高角側にディップを持つこ とが示唆された。また、HFIPより高い屈 折率を持つ純水ではHFIPよりも、さらに 高角側にディップを持つことを示唆する 結果が得られた。以上の結果より、誘電体 の屈折率変化に伴う遠紫外プラズモン特



性変化を初めて評価することに成功した。 図4 波長 160 nm における反射率角度依存性 [1] Y. Morisawa, T. Goto, A. Ikehata, N. Higashi, Y. Ozaki, Encyclopedia of Anal. Chem. 2013, 1-21

#### 古典分子動力学法による

アルカリ金属イオン水溶液/グラファイト界面の局所構造解析
 (阪大院・基礎工\*,阪大院・工\*\*)
 ○今井 雅也\*,横田 泰之\*,稲垣 耕司\*\*,森川 良忠\*\*,福井 賢一\*

Local Structure Analysis at Alkali Halide Solution / Graphite Interface by Classical MD (Grad. Sch. Engineer. Sci. Osaka Univ.\*, Grad. Sch. Engineer. Osaka Univ.\*\*) OM. Imai\*, Y. Yokota\*, K. Inagaki\*\*, Y. Morikawa\*\*, K. Fukui\*

【序】水溶液/電極界面に形成される電気二重層は、電気化学反応の反応場として重要であ る。この領域では水分子および電解質イオンの挙動が電子移動反応に直接影響を与えると考え られるため、分子スケールでの理解が求められている。本研究においては電極材料としてグラ ファイトに注目する。過去の原子間力顕微鏡(AFM)を用いた研究では、水/グラファイト界面 において水分子のサイズに対応する水和層が観察されたり<sup>[1]</sup>、グラファイトの電位や電解質の 種類に依存して水和層の厚みや構造化の度合いが異なることが見出されている<sup>[2]</sup>。しかし、電 気二重層における分子やイオンの局所構造や、電解質イオンが水和層に与える影響についての 定性的な理解は十分ではない。そこで本研究では、理論的背景から電極界面について分子スケ ールの理解を得ることを目的とし、古典分子動力学法によって水溶液/グラファイト界面にお ける水分子、電解質イオンの局所構造の評価を行った。

【実験】グラファイト上に SPC/E<sup>[4]</sup>モデルの水 7200 分子と LiCl あるいは CsCl 130 対から構成される約1M水溶液を配置し、図1に示すようなコンデンサー型のユニットセルをそれぞれ設計した。グラファイトの力場は GAFF<sup>[5]</sup>、各イオンの力場は CLAYFF<sup>[6]</sup>を用いた。はじめにグラファイト基板に電位を印加していない状態で、続いてグラファイト最表面の全炭素原子に素電荷(±0.002,±0.004,±0.006 e/炭素1原子)を配置することで電位を印加した状態のグラファイ

ト電極を再現し、MD 計算を行った。い ずれの系についても、周期境界条件のも とで 298 K、NVT 条件下で 3 ns の MD 計算を行った。計算プログラムには AMBER11 を用いた。



図 1. ユニットセルのスナップショット (a) LiClaq, (b) CsClaq

【実験結果】電位を印加していない LiClaq, CsClaq/グラファイト界面の MD 計算から水分子と 電解質イオンの数密度分布解析を行った(図 1)。それぞれグラファイト垂直方向に水分子とイオ ンによる層状構造が形成されていること、またアルカリ金属イオンはそのイオン半径によって 分布が異なることが確認された。グラファイト最表面から5 Åの領域を第1水和層と定義し、 ここに含まれる Li+, Cs+の数の時間平均を求めると、Li+の方が Cs+よりも多かった。Li+, Cs+は それぞれ1価の陽イオンでありなが らイオン半径が異なるため、イオン の電荷密度が異なる。これにより、 Li+は水和水を秩序化させ(エントロピ ー的に不利)、Cs+は水和水を無秩序 化させる(エントロピー的に有利)。 この性質から、それぞれのイオンは 構造形成性イオン、構造破壊性イオ ンと分類されている<sup>B</sup>。密度が高い (秩序化傾向にある)第1水和層の水 素結合ネットワークに対するLi+, Cs+の相互作用が異なることによ り、イオンの分布に差が生じると考 えている。

続いて電位を印加した水溶液/グ ラファイト電極界面の MD について 解析を行った。まずグラファイト基 板垂直方向について電荷密度分布を 求め、Poisson 方程式に基づいて電極 間の電位プロファイルを解析した。 その結果、グラファイト最表面から 10 Å程度の領域にのみ電位が生じ、 バルク領域には電位勾配がないこと が分かった。これは電気二重層モデ ルと一致している。Poisson 方程式に よって計算した電極間に印加されてい



る電圧(図 3)が水の電位窓から逸脱していないことを確認した後、それぞれの電位における電気 二重層内部の局所構造を解析すると、水分子と電解質イオンの分布が電位に依存しているこ と、つまり電位によって電気二重層の状態が変化していることが確認された。当日は電気二重 層の局所構造について、電解質濃度依存性についての議論や、実験<sup>[2]</sup>との比較も行う予定であ る。

参考文献

- [1] K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, et al., Appl. Phys. Express, 4, 125102 (2011).
- [2] T. Ustunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, Chem. Commun., 50, 15337 (2014).
- [3] T. A. Ho, A. Striolo, J. Chem. Phys., 138, 054117 (2013).
- [4] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigerat, T. P. Straatsma, J. Phys. Chem., 91, 6269 (1987).
- [5] W. D. Cornell, et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 5179 (1995).
- [6] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, et al., J. Phys. Chem. B, 102, 4193 (1998).
- [7] Y. Marcus, Chem. Rev., 109, 1335 (2009).

### 酸化グラフェンの構造安定性に関する密度汎関数法計算

#### (京工繊大院) 〇西村直人, 湯村尚史, 若杉隆

# DFT calculations on energetically stable atomic configurations of graphene oxides

(Kyoto Institute of Tech.) ONaoto Nishimura, Takashi Yumura, Takashi Wakasugi

【序】酸化グラフェン (GO) は水酸基やエポキシ基などの官能基によって修飾されたグラフ エンのことである。GO は半導体性を示し、その結果としてフォトルミネッセンス特性を示す ことが知られている [1]。この機能の発現にはその官能基の修飾度合や修飾位置が重要になる ものと考えられる。この表面構造は透過型電子顕微鏡観察 [2] により調べられているものの、 詳細な原子配置に関しては未だ明らかになっていないのが現状である。そこで本研究では、 GO 表面における官能基の原子配置を調べるためにエネルギー的に安定な GO 構造を密度 汎関数法計算により求め、その構造においてどのような相互作用が官能基間に働くかを算出 した。

【計算方法】 GO モデルの基礎となるグラフェン (G) モデルは、小さな HOMO-LUMO ギャップ (H-L gap) を有する必要がある。このグラフェンモデルを作製するため、 $D_{6h}$ 対称を保った状態で含まれる原子数を増やし、それぞれの HOMO-LUMO ギャップを見積もった。その結果、 $C_{150}H_{30}$ において小さな HOMO-LUMO ギャップ (1.63 eV) を有することを確認した。そこで、この  $C_{150}H_{30}$ の中心にエポキシ基または水酸基を修飾させることにより GO モデルを作成した。この時、以下の三種類の GO モデルを考えた。一つ目は修飾基がエポキシ基のみのもの(G-O<sub>n</sub>)、二つ目は水酸基のみのもの(G-(OH)<sub>m</sub>)、三つ目はエポキシ基及び水酸基を有するもの((OH)<sub>m</sub>-G-O<sub>n</sub>)である。これらの GO モデルにおいて B3LYP 汎関数を用いた密度汎関数法計算により構造最適化を行った。基底関数として C, H, O 原子には 6-31G\*を用いた。

【結果・考察】密度汎関数計算の結果、十一個の G-O<sub>2</sub>、六個の G-(OH)<sub>2</sub>、十四個の OH-G-O の異性体の最適化構造を得た。それぞれの構造において隣接する官能基が互いにどのように 相互作用するかを調べるために  $E_{total}((OH)_m$ -G-O<sub>n</sub>) – { $nE_{total}(G-O) + mE_{total}(G-OH) - E_{total}(G)$ } を計算した ( $E_{interact}$ ) [3]。ここで (n, m) = (1,1), (2,0), (0,2) である。 $E_{interact}$  値を二つの官能基 間の間隔の関数として Fig. 1 にプロットした。 $E_{interact} = 0$  の場合、二つの官能基の間に相互 作用が働かないことを示している。一方、負 の E<sub>interact</sub> 値は、二つの官能基間の引力的な相 互作用を表しており、逆の場合は反発的な相 互作用を表している。Fig. 1 より本研究で考 えた配置の多くについて E<sub>interact</sub> が負の値を持 つことがわかる。この結果は、二つの官能基 間に引力的相互作用が働くことを示している。 この|E<sub>interact</sub>/値は、官能基間距離が短くなるに つれ顕著になり、特に二つの官能基間距離が 2~3 Å のとき、三種類の GO モデルは最も 安定化していることがわかった (Fig. 1 の黒 印)。これら最も安定化した GO 構造を Fig. 2



Fig. 1  $E_{interact}$  as a function of the separation between the attachments of GO models.

に示す。また、Fig.1 より置換基に依存した相互作用の違いも見出された。つまり、二つの 官能基間に働く相互作用は HO-G-O<G-O<sub>2</sub><G-(OH)<sub>2</sub>の順に大きくなった。最も安定化した G-(OH)<sub>2</sub>の原子配置を決定する要因として、第一に水素結合を介した官能基間の直接的な相互 作用が考えられる。この構造の場合、さらに化学修飾により表面に生じるスピン密度を介し た間接的な官能基間相互作用も安定化には寄与している。実際、これら二つの要素による安 定化が最大化されるパラ置換位置がエネルギー的に好まれることがわかった。一方、G-O<sub>2</sub> で は表面を介した間接的な官能基間相互作用、また OH-G-O では水素結合による直接的相互作 用のみで安定することがわかった。以上の密度汎関数法計算に基づく結果は、GO の表面構造 を理解するうえでの基礎になるものと考えられる。



Fig. 2 The most stable structures for (a)  $G-(OH)_2$  (b)  $G-O_2$  (c) OH-G-O.

#### 【参考文献】

- [1] Kozawa, D. et al., J. Phys. Chem. Lett., 2014, 5, 1754-1759.
- [2] Kris, E. et al., Adv. Mater., 2010, 22, 4467-4472.
- [3] Yumura, T., Kertesz, M. Chem. Mater., 2007, 19, 1028-1034.

#### 古典分子動力学法を用いた

電極電位に依存した界面イオン液体の局所構造と運動性の評価

#### (阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪大院工<sup>2</sup>)

○宮本 洋雄1、横田 泰之1、今西 哲士1、稲垣 耕司2、森川 良忠2、福井 賢一1

## Electric potential dependence of local structure and mobility of [BMIM][TFSI] ionic liquids at graphite electrode : Molecular dynamics study

(Grad. Sch. Engineer. Sci., Osaka Univ.<sup>1</sup>, Grad. Sch. Engineer. Osaka Univ.<sup>2</sup>) <u>OH. Miyamoto<sup>1</sup></u>, Y. Yokota<sup>1</sup>, A. Imanishi<sup>1</sup>, K. Inagaki<sup>2</sup>, Y. Morikawa<sup>2</sup>, K. Fukui<sup>1</sup>

#### 【序】

イオン液体(IL)は難燃性,不揮発性などの特徴を併せもち,次世代の電解質として電気化学デバ イスへの応用が期待されている。しかし一方で,イオン液体の形成する電極界面あるいは電気二重 層の振る舞いが他の溶媒のそれと本質的に異なることから数多くの研究がなされており,フォース カーブ測定により電位に依存した層構造の変化がインピーダンス測定によりキャメル型,ベル型の 微分容量曲線が確認されてきた[1,2]。これらの実験にともない,近年ではイオン液体-電気二重層の 連続体論的解釈に関する理論的研究も行われているのだが,その特異な挙動のすべてを説明するに は至っていない。我々はカチオンとアニオンという二種類の構成要素をもつこと,構成イオンその ものの性質がイオン液体全体の挙動にあらわれることが連続体論的解釈を困難にしていると考えて いる。そこで本研究ではイオン液体-電気二重層の分子論的解釈を目的とし,理論科学を用いてイオ ン液体/電極界面を再現し,電気二重層内イオン液体の構造と運動性の評価を試みた。

#### 【実験】

ILとしてBMI-TFSI (Figure 1に表記)、固体 電極としてGraphite (74×71Å<sup>2</sup>)を使用し、 Figure 1のようなセル を作製した。セルサイ ズは74×71×260Å<sup>3</sup>で真 空層が15 nmとなるよ う設計しており,BMI カチオンはAndradeら [3]、TFSAアニオンは



Figure 1 セルの構造と電極表面近傍における数密度分布

Lopesら[4]が考案した力場を、グラファイトの力場にはGAFF [5]を用いた。系の電位はGraphite最表面 原子に均一電荷を割り振ることでコントロールし, Graphite最表面を0 Vとして描いたポアソン方程式 を用いて描いたポテンシャル曲線の50~100 Åを平均することでイオン液体の電位を評価した(Figure 2 参照)。次に、ポアソン方程式により印加電圧を見積 もった結果をFigure 2に示す。なお、イオン液体の電位 窓はおよそ4.0 Vである。計算プログラムはAMBER11を 用い,NVT条件下、400Kにおいて周期境界モデルで2.5 nsの古典分子動力学計算(Classical MD)を行った。



#### 【結果と考察】

Figure 1に電極表面から30 Åまでの数密度分布を示

Figure 2 ポアソン方程式により導かれたポテンシャル曲線

した。カチオンの位置はBMI<sup>+</sup>のブチル鎖に結合したN、アニオンの位置はTFSI<sup>-</sup>のNの位置としている。 数密度分布の結果から電圧印加時における印加電圧の正負や大きさに対応したファーストピークの増 大と層形成が確認され、電圧印加に依存した界面状態の変化が示唆された。そこで各元素の数密度分 布(Figure 3)を見てみると、電極と同符号の電荷をもつイオンの分布に大きな変化が現れていること がわかる。これはGraphite\_0でカチオンの水素とアニオンの酸素による二次元的水素結合ネットワーク が壊れ、イオンと電極との相互作用が支配的になったためであると考えられる。次に時間平均表面分 布(TASD)解析の結果を示す(Figure 4)。TASD解析は我々の考案した新たな解析手法であり,各時 間ステップで電極表面から0~6Åに存在するイオンを電極に投影し、影の計算時間平均として表示する 方法である。時間平均にすることで、表面におけるイオンの構造だけでなくイオンの運動性について も評価することができ、イオン液体に対する電極の影響を複合的に判断するに有効である。TASD解析

より, 電極表面を占めるイオン には印加電圧の正負や大きさに 対応した変化見られた。一方で, Graphite -,0,+の各系において同 程度のピークが観測され、他の 解析からも運動性の電位依存 性, イオン依存性は確認されな かった。発表ではイオンの吸着 構造や運動性のZ方向依存性に 関してより詳細に述べる。



Figure 3 各原子における数密度分布の電位依存性



(各ステップで0~6 Åのイオンの影を電極に投射し、それを時間平均。赤:カチオン、青:アニオン) Figure 4 TASD 解析

[1] T. Carstens, R. Gustus, R. Atkin, et. al., J. Phys. Chem. C, 118, 10833 (2014).

- [2] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Ohsaka, et. al., J. Phys. Chem. C, 112, 16600 (2008).
- [3] J. de Andrade, E. S. Böws, H. Stassen, J. Phys. Chem. B, 106, 13344 (2002).
- [4] J. N. Canongia Lopes, J. Phys. Chem. B, 108, 16893 (2004).

[5] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 5179 (1995).

## 液液界面付近の水和イオンクラスター分布 (東北大院・理<sup>1</sup>,京大 ESICB<sup>2</sup>) 〇 オウリンジィャン<sup>1</sup>,吉川 信明<sup>1</sup>,森田 明弘<sup>1,2</sup>

#### Distribution of hydrated ion clusters near the liquid-liquid interface

(Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai 980-8578, Japan.<sup>1</sup> Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Kyoto 615-8520, Japan.<sup>2</sup>) OLingjian Wang,<sup>1</sup> Nobuaki Kikkawa, <sup>1</sup> Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

#### Introduction

Transport of ions through liquid-liquid interfaces, often called the interface between two immiscible electrolyte solutions (ITIES), plays versatile roles in a number of phenomena, but the elementary kinetics and mechanism of the ion transport at ITIES remain largely unknown due to scarcity of experimental techniques that are able to selectively probe microscopic dynamics at ITIES. For example, the appearance of micropipette apparatus enabled the kinetic study of ion transfer experimentally by allowing us to control the amount of water dissolved in the oil phase up to its saturation limit<sup>1</sup> and thereby revealing that even a trace amount of water dissolved in the hydrophobic phase brings about remarkable facilitation for the ion transfer from the water phase to the hydrophobic one,<sup>2</sup> but the mechanism of this phenomenon is still unsolved.

#### Method

In order to understand the mechanism of facilitation of ion transfer process by increased water concentration inside the bulk oil, the distribution of hydrated ion clusters in bulk oil with different water concentration is calculated using molecular dynamics (MD) simulation. Straightforward MD is not useful to reproduce the equilibrated hydrated cluster distribution due to the prohibitively large temporal and spatial requirement of this problem. This means we need an alternative method to study the distribution of hydrated ion clusters. In this case, if we treat the clusters dispersed in bulk oil as individual  $\mu$ VT ensembles, the distribution of cluster with hydration number N can be calculated from grand canonical distribution as

$$P(N) \propto \frac{e^{-\beta(G^*(N)-N\mu_W)}}{N!\Lambda_N^3}.$$
(1)

Here,  $\Lambda_N$  is the thermal de Broglie wavelength of the cluster,  $\mu_w$  is the chemical potential of water in the bulk oil that can be calculated from the concentration of water  $\rho_w$  as

$$\mu_w = \mu_w^* + k_B T \ln \rho_w \Lambda_w^3 \tag{2}$$

and  $G^*(N)$  is the free energy of the cluster that can be calculated using MD simulation. The free energy change  $\Delta G^*(N)$  of the following process,

$$AW_{n-1} + W(vacuum) \xrightarrow{\Delta G^*(n)} AW_n,$$
 (3)

can be calculated using free energy perturbation (FEP). Then  $G^*(N)$  can be calculated as

$$G^*(n) = \sum_{m=1}^n \Delta G^*(m) + G^*(0)$$
(4)

by considering a series of processes of water molecule adding to the cluster,

$$[G^*(0) \xrightarrow{\Delta G^*(1)} G^*(1) \xrightarrow{\Delta G^*(2)} G^*(2) \xrightarrow{\Delta G^*(3)} \dots \xrightarrow{\Delta G^*(n-1)} G^*(n-1) \xrightarrow{\Delta G^*(n)} G^*(n)].$$
(5)

#### **Result & Discussion**

The  $\Delta G^*(N)$  and  $G^*(N)$  for  $N = 1 \sim 10$  are calculated (Fig.1). Based on the calculated free energy, the cluster distribution in water-saturated dichloromethane (DCM) is retrieved (Fig.2). The result shows that the average hydration number of ion clusters deceases as the water concentration decreases. In our previous research, the distribution of hydrated ion clusters near the interface right after the break of water finger was retrieved using replica-exchange MD.<sup>3</sup> It is shown that the corresponding water concentration to this near interface environment is 4.5M (Fig.3), which is in between the water-saturated DCM concentration (130mM) and the pure water concentration (55M).





Fig. 3. Up: near interface distribution calculated using REMD (Ref.3) Down: distribution calculated as  $\rho_w = 4.5M$ .

#### References

(1) Liu, S.; Li, Q.; Shao, Y. Chem. Soc. Rev. 2011, 40(5), 2236.

Hydration Number(n)

- (2) Sun, P.; Laforge, F. O.; Mirkin, M. V. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129 (41), 12410.
- (3) Kikkawa, N.; Wang, L.; Morita, A. J. Am. Chem. Soc. 2015, 137 (25), 8022.

水表面の構造と変角振動スペクトルの分子動力学研究

(東北大院理<sup>1</sup>, 富山大院理工<sup>2</sup>, 京都大 ESICB<sup>3</sup>) ○田中翔悟<sup>1</sup>・石山達也<sup>2</sup>・森田明弘<sup>1,3</sup>

Molecular dynamics study of structure of the water surface and the water bending mode (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>2</sup>Graduate School of Science and Engineering, University of

Toyama,<sup>3</sup>ESICB, Kyoto University) OShogo Tanaka<sup>1</sup>, Tatsuya Ishiyama<sup>2</sup>, Akihiro Morita<sup>1,3</sup>

【序】 水表面の SFG スペクトルは従来的に O-H 伸縮振動が研究されてきた. O-H 伸縮振動は水素結合を敏感に反映するが,分子内・分子間振動カップリングの影響が大きく,その配向解析は複雑になる問題がある.一方変角振動はそのような影響が比較的少なく,分子の配向構造に関して,O-H 伸縮とは違った情報を与えることが期待できる.また水の変角振動の倍音は O-H 伸縮振動の基音と重なるため,伸縮振動の緩和のチャネルとしても重要な役割を持っている.

実験的に水の変角振動領域の SFG スペクトルは困難であったが,2012 年に水の変角振動 領域の強度スペクトルが初めて報告された[1]. そこで我々は位相情報を含むχ<sup>(2)</sup>の虚部Imχ<sup>(2)</sup> を含めて,そのスペクトルを解明することを目的とした.今回,我々がこれまでに開発して きた水のモデルを用いて,界面での水の変角振動スペクトルを解析し,その構造情報を明ら かにした.

【計算方法】 MD シミュレーションでは振動かつ分極水モデル(CRK モデル)を用いた[2]. 温度 298K で水分子 500 個をシミュレーションセルに準備し、中央に液膜を生成させる方法 により界面を生成させた.また、Morita-Hynes の時間相関関数法[3]によりスペクトルを計 算した.計算によって得られたスペクトルを水素結合の数によって分解し、スペクトルの帰 属を行った.以下では両方の水素が水素結合している水分子を 2DH、片方の水素のみ水素結 合している水分子を 1DH、全く水素結合していない水分子を 0DH と呼ぶ.さらに深さ方向 にも分解し、深さ依存性に関して議論した.深さに関しては gibbs 界面から3Å気層側から4Å液 相側までを1Åずつ分解した.また、界面の水の配向とImg<sup>(2)</sup>についての解析も行った.

【結果】 MD 計算の結果は、変角振動領域全体にわたってImx<sup>2</sup>が正のバンドを与えた.図 1からの水素結合の数による分解によると、1DH や 0DH の負の寄与が 2DH の正の寄与に打 ち消されていることがわかる.この結果は全体のスペクトルは 2DH による寄与が大きいこと を表している.また 2DH のImx<sup>2</sup>が正のピークを持っていることから水の変角振動領域にお けるスペクトルは下向きの配向が支配的であることがわかる.

得られた元のスペクトルを深さ方向に分解したグラフが図2である.グラフを見るとGibbs 界面より1Å気層側から正のバンドが観測でき,深くなるにつれ高波数側にシフトしていく様 子が見られる.このことから表面第一層の水は低波数側に寄与し,第二層第三層などの水は 高波数側に寄与することがわかった. 先行する研究により O-H 伸縮領域において無 視できない量のバルク成分が存在することが報 告されている[4]. このことを考慮して電気四重 極の寄与まで含めた非線形感受率を計算するこ とによって変角振動領域におけるバルク成分の 計算を行っている. その詳細については当日発 表する予定である.



図 1 変角領域で計算された ssp の Im $\chi^{(2)}$ スペクトル,および水素結合数 により分解したスペクトル



図 2 変角領域のスペクトルを深さ方向に分解した結果. 各パネルは, Gibbs 面をZ = 0として, Z > 3Å(赤), 3Å > Z > 2Å(オレンジ), …, -3Å > Z > -4Å(紺)の各深さ領域からの寄与を示す.

【謝辞】本研究にあたって,理研の田原分子分光研究室との協力のもと行われた.その実験 データと有益な議論に感謝する.

【参考文献】

- [1] M. Vinaykin and A. V. Benderkii, J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 3348.
- [2] T. Ishiyama and A. Morita, J. Chem. Phys. 2009, 131, 244714
- [3] A. Morita and J. T. Hynes, J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 673
- [4] H. Sawai 分子科学討論会 2013 1P070

## 第一原理計算によるリチウムイオン二次電池負極/電解液界面 における被膜形成反応解析

○奥野 幸洋<sup>1</sup>、後瀉 敬介<sup>1</sup>、袖山 慶太郎<sup>2,3</sup>、館山 佳尚<sup>3</sup> <sup>1</sup>富士フイルム株式会社、<sup>2</sup>京都大学触媒・電池元素戦略ユニット、 <sup>3</sup>物質材料研究機構 MANA

yukihiro.okuno@fujifilm.com

#### [序]

リチウムイオン二次電池では,充電時に負極/電解液界面で電解液の還元分解が起こ り負極表面に被膜 (SEI) が形成され,この SEI が容量やサイクル特性などの電池特性 に重要な役割を担っている.エチレンカーボネート (EC) 系の電解液に数 wt%のビニ レンカーボネート (VC) を添加すると電池特性が向上することが知られている<sup>1</sup>. SEI の形成における VC の役割解明のため EC や VC の分子レベルでの反応シミュレーシ ョンが実施されてきた<sup>2,3</sup>. 我々は,顕に溶媒を取り扱った第一原理分子動力学計算に 基づき,還元反応によって生成したアニオンラジカルと VC との反応が SEI 形成にお ける VC の本質的な役割であることを提唱した<sup>3</sup>.

本報告では、VC とアニオンラジカル間の反応を解析し、VC により得られる SEI 構成物の特徴を明らかにする. さらに、EC・VC 由来の SEI 構成物の負極/電解液界面 における吸着性や、凝集性・絶縁性について解析し、SEI 形成反応について知見を得 ることを目的とする.

#### [計算方法]

計算ソフトに CPMD を用いた第一原理 Car-Parrinello 分子動力学計算を行った.計算は、周期境界条件を課したユニットセルを用い、密度を文献値と一致するように調整した. k 点はГ点のみとし、交換相関汎関数には PBE を用いた。平面波のエネルギーカットオフは 90 Ry.に設定した.分子動力学計算については Nose 熱浴を用いて 353 K の NVT アンサンブルを取った.合わせて量子化学計算(Cluster-DFT)による計算を行った。汎関数に B3LYP、基底関数に 6-311++G(d,p)を用い、EC の誘電率を設定した PCM 法により溶媒効果を取り込み、SEI 構成分子のモデル化のため化学反応初期過程の計算を行った。



#### [結果と考察]

電解液の還元反応物と VC との反応について DFT 計算を用いて解析した. VC はラ ジカル種と C<sub>c</sub> もしくは C<sub>E</sub>で反応して CO2 ガスを発生しながら安定化し、重合化が 進行することが分かった. また, EC は C<sub>E</sub>-O<sub>2</sub>結合の解離によるカーボネート (OCO<sub>2</sub><sup>-</sup>) の生成が知られているが <sup>2,3</sup>, VC では C<sub>c</sub>-O<sub>2</sub>結合が解離し,最終的にビニレンアルコ キシド (C=C-O<sup>-</sup>) が生成することが分かった. VC 添加によるビニレンアルコキシド の生成は実験からも報告されており<sup>1</sup> この部位が VC による SEI 構成物の特徴である と考察した.

以上の結果に基づき EC・VC 由来の SEI 構成物を,カーボネート・ビニレンアルコ キシド部位を持つ分子としてモデル化し,第一原理分子動力学計算を用いてモデル SEI の性質(EC 溶媒中での凝縮性、電子絶縁性、界面グラファイトへの吸着性) を 調べた。結果は、EC・VC 由来の SEI は共に電解液中で凝集しやすい一方で,負極に 対する吸着性が弱いこと,また,電子絶縁性は添加剤有無によらずほぼ同等であるこ とが分かった.

以上の結果より推察することで,SEIの形成機構は,SEI構成物が形成後そのまま 負極表面に吸着して徐々に堆積し成長する機構では成立せず、拡散しながら凝集・拡 大する機構であると考察した。



#### [引用文献]

- (1) H. Ota, et al. J. Electrochem. Soc., 151, A1659, (2004).
- (2) Y. Wang, et al. J. Am. Chem. Soc., 124, 4408 (2002).
- (3) K. Ushirogata, et al. J. Am. Chem. Soc. 135, 11967 (2013).

## 金属と樹脂の接着界面における水分子の役割に関する 理論的研究

#### (九大先導研) 〇村田裕幸、瀬本貴之、吉澤一成

# The roles of surface water on adhesion between metal and resin (IMCE) oH. Murata, T. Semoto, K. Yoshizawa

#### 1. 緒言

接着は様々な工業分野で利用されており、重要な技術のひとつとなっている。そのため、接 着界面に関する様々な研究が行われているが接着がどのような界面相互作用によって引き起 こされているのかという問題に関しては未だ不明瞭な点が多い <sup>1)</sup>。接着界面の相互作用とし ては機械的結合、静電気的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合等が提案されて おり、その中で水素結合は金属表面の接着において重要な役割を果たすと考えられている<sup>1-5)</sup>。 本研究では、工業的に重要な金属の一つであるアルミニウムとその接着剤として最もよく用 いられるエポキシ樹脂との接着のメカニズムに関する理論的な解析を行った。アルミニウム は常温常圧の空気中で容易に酸化され表面にγ-アルミナ相を形成する。その後空気中の水分 子を吸着することで、表面にヒドロキシル基を形成し、更に水分子を吸着することで表面に 水分子層を形成する <sup>2)</sup>。水分子は接着界面において水素結合に影響を与えると考えられてい る。エポキシ樹脂は分子構造内にエーテル基やヒドロキシル基を多く持っており、アルミナ 表面のヒドロキシル基や水分子と水素結合を形成すると考えられる。そのため、この系の接 着において水分子層は重要な役割を果たすと考えられる。本研究では接着における水分子層 の役割を調査することを目的とし、量子化学計算を用いて水を含むアルミナ/エポキシ樹脂界 面の接着相互作用を解析した。

#### 2. 計算方法

アルミニウム表面のモデルとして、ヒドロキシル基で被覆されたγ-アルミナ(001)面を作成した。Amorphous Cell Tools を用い、厚さ3および6Åの水分子層を作成した。エポキシ樹脂についても同様に密度1.1 g/cm<sup>3</sup>、厚さ12Åのモデルを作成した。アルミナ表面、水分子層、エ

ポキシ樹脂の順に重ね接着界面モデルを作成した(図1)。この際、 水分子層がないモデルと水分子層が3または6Åとなるモデルを 作成した。これらの接着界面モデルについて量子シミュレーショ ンソフトウェアのDFTB+を用いて構造最適化を行った。DFTB+の Slater-Koster library には matsci を用いた。最適化構造からアルミナ 表面に対して垂直方向に接着剤分子を引き離していきながら、水分 子の構造最適化を行い、接着剤分子の変位に対する全エネルギーを



図 1. 接着界面モデル.

プロットした。得られたプロットをモースポテンシャルに近似し、変位について微分するこ とで接着力を求めた。単位面積あたりの接着力を接着応力とし、接着強度の評価を行った。

#### 3. 結果および考察

DFTB+による最適化構造(図2)から、アルミナ/ エポキシ樹脂界面で水分子を介して水素結合が多数 形成されていることが確認される。このことからアル ミナ/エポキシ樹脂間の接着において水素結合が重要 な役割を持っていると考えられる。最適化構造におい て、水分子層がないモデルではエポキシ樹脂/アルミ ナ界面の結合エネルギーを、水分子層が3または6Åのモ デルでは水/エポキシ樹脂界面と水/アルミナ界面の結合エ ネルギーを求めた。水分子層がないモデルの樹脂/アルミナ 界面の結合エネルギーは319.8 kcal/mol であった。また、水 分子層が3または6Åのモデルで、水/エポキシ樹脂界面で の結合エネルギーはそれぞれ 289.3 kcal/mol, 254.8 kcal/mol であり、水/アルミナ界面での結合エネルギーはそれぞれ 353.7 kcal/mol, 326.3 kcal/mol であった。水によりエポキシ 樹脂側の接着は弱くなるがアルミナ側の接着は少し強くな

った。また、接着剤分子を引き離していくと、水分子が分裂し 凝集することが確認された。さらに、各モデルに関して接着応



図 2. 最適化構造(水分子層 6 Å).



図 3. 接着応力-変位曲線.

カー変位曲線を求めた(図3)。接着応力のピーク位置は水分子層がないモデル、水分子層が 3 Å, 6 Å のモデルでそれぞれ 0.74, 0.93, 0.88 Å であり、最大接着応力はそれぞれ 1.4×10<sup>3</sup>, 8.8×10<sup>2</sup>, 6.4×10<sup>2</sup> MPa であった。これは接着界面の分離による不安定化が、水分子の再配列や 凝集によって緩和されたためであると考えられる。これらの結果から、接着界面における水 分子が、接着機構や接着力に重大な影響を与えることが示唆される。

- 1) 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 68, 72 (2011).
- 2) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 85, 672 (2012).
- 3) A. J. Kinloch, J. Mater, Sci. 15, 1 (1980).
- 4) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, J. Phys. Chem. C 115, 11701 (2011).
- 5) 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, 48, 144 (2012).

## ホストゲスト型非線形光学高分子におけるゲスト色素の界面分子配向動力学の研究 (静岡大学院工学研究科) 〇鈴木 亮太,高須 亮佑,川田 善正,杉田 篤史

Surface orientation dynamics of guest chromophores in guest-host NLO

polymers.

(Shizuoka Univ.) ORyota Suzuki, Ryosuke Takasu, Yoshimasa Kawata, Atushi Sugita

#### 1. 緒言

非線形光学(NLO)ポリマーは、構造的に柔軟であり、成型加工性が高く薄膜化が容易であるという特徴に注目し、活発に研究が行われてきた。近年は、微小光学のための非線形光学アクティブ材料として大きな注目を集める物質系である。NLO ポリマーは、光との相互作用を担う NLO 色素とこれを固定するための非晶性ポリマーより構成される。NLO ポリマーでは NLO 色素をホストポリマーに分散しただけでは、NLO 色素はランダムに配向し、反転対称性を示すため、偶数次の非線形光学感受率を示さない。通常、反転対称性を破り、色素を極性配向するためにポーリングと呼ばれる高い直流電場を印加する操作が行われる。

私たちは先行研究において、外部電場を印加することなくホストポリマーのガラス転移温度以 上でのアニーリング操作のみでゲスト色素が極性配向する無電界ポーリング現象を発見した<sup>[1]</sup>。 また、無電界ポーリング効果に適した化学構造について検討するため、NLO 色素の電子供与体部 分に様々な官能基を置換したところ、水酸基を含む NLO 色素が無電界ポーリング現象を示した <sup>[2]</sup>。この結果は、基板である SiO<sub>2</sub> ガラス表面の水酸基と色素分子の間の吸着相互作用が無電界ポ ーリング現象の駆動力となっていることを示すものであった。本研究では、さらに詳しい無電界 ポーリングに関与する分子動力学現象を解明するため、第二高調波光を実時間測定することによ りガラス転移温度近傍での分子配向挙動について検討した。

2. 実験

NLO 色素の分子配向動力学現象は、ガ ラス転移温度近傍の様々な温度(*T*=120-150℃)にて薄膜試料より放射される第二 高調波の信号強度を実時間測定すること により評価した。Fig. 1 に本研究で検討 した三種類の NLO 色素の分子構造を示





す。ゲスト色素の基本構造は、π共役系に電子受容体であるトリシアノフランと電子供与体である 三級アミンが結合したプッシュ・プル型構造からなる。電子供与体部分には異なる数のヒドロキ シル基もしくはカルボキシル基が結合している。ホストポリマーとしてポリメチルメタクリレー ト(PMMA)を選択した。ポリマー中の色素濃度を10wt%とし、スピンコート法によりガラス基板 上に膜厚 500 nm の薄膜試料を積層した。第二高調波法のための励起光源はチタンサファイア再 生増幅器により発振するフェムト秒パルス(中心波長 800 nm、パルス幅 100 fs、パルスエネルギ -0.5 mJ、繰り返し周波数1 kHz)である。薄膜試料に対するパルスの入射角度は 45°とし、励 起光の偏光は p-偏光として第二高調波光の p-偏光成分を検出した。 結果・考察

Fig. 2 に 140℃に加熱した各 NLO ポリマーの放射する 第二高調波強度の立ち上がり過程を示す。水酸基(OH)を 1 個持つゲスト色素(a)を含む NLO ポリマーの場合、第二高 調波信号は数十分かけてゆっくりと立ち上がるのに対し て、水酸基を 2 個またはカルボキシル基を 2 個持つゲスト 色素(b)、(c)を含む NLO ポリマーの場合は、第二高調波信 号は素早く立ち上がり、3 分程度で終了した。

Fig. 3 に様々な温度における水酸基を 1 個持つゲスト色素 (a) を含む NLO ポリマーの第二高調波強度の時間変化 を示す。高い温度になるほど第二高調波の立ち上がりは早 くなる。Fig.4 に Fig. 3 の結果から求めた第二高調波信号 の立ち上がり時定数 $\tau$ を温度 Tの関数として示す。 $\tau$ -Tの 関係は、非晶性ポリマーにおけるガラス転移温度近傍での セグメント運動を表現する Williams, Landel and Ferry 則(式(1))によってよく再現された。

$$\log \tau = -\frac{C_1 \cdot (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} + \log \tau_g \tag{1}$$

ここで  $C_I$ =5.63、 $C_2$ =110 であり、 $T_g$ はガラス転移温度を、  $\tau_g$ はガラス転移点での高分子セグメント運動の緩和時定数 を示す。

以上の結果から、無電界ポーリング現象におけるゲスト 色素の配向秩序形成過程ではガラス転移点近傍における ホストポリマーのセグメント運動が関与しており、その振 舞いは水酸基やカルボキシル基の数にも依存する。水酸基 を1個持つ色素(a)を含む NLO ポリマーの場合、ガラス転 移温度よりも高温となり、ホストポリマーのセグメント運 動が許容となると、ゲスト色素の再配向運動も許容とな る。ゲスト色素は最初に基板界面に吸着し、引き続きホス ト高分子のセグメント運動に連動し、その上に別の色素が 極性配向するように再配列する。

一方、水酸基を2個またはカルボキシル基を2個持つ色素(b)、(c)を含む NLO ポリマーの場合も、ガラス転移温度



Fig. 2 140℃における NLO ポリ
マーの放射する第二高調波強度の
時間変化、青丸、赤丸、黒丸はそれ
ぞれ Fig. 1 のゲスト色素(a)、(b)、
(c)に対応



Fig. 3 色素(a)を含む NLO ポリマ
 ーの様々な温度における第二高
 調波の時間変化



**Fig. 4** 色素(a)を含む NLO ポリマ ーに関する第二高調波信号の立ち 上がり時定数の温度依存性

よりも高温となりホストポリマーのセグメント運動が許容となると色素の吸着配向効果を生じる が、基板への吸着力が高いことから、それに引き続く極性配向の成長は、ホスト高分子のセグメ ント運動の影響を受けることなく瞬間的に終了する。そのため、第二高調波信号の立ち上がりに 温度依存性が観測されなかったものと考えられる。

[1] A. Sugita and S. Tasaka et al, J. Phys. Chem. B 117(47), 14857 (2013)

[2] K. Ito and A. Sugita et al, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 01AD09 (2014)