

## 電子-プロトン相関物性制御を目指した自己組織化異種二分子膜の研究

<sup>1</sup>阪大院理, <sup>2</sup>東大物性研, <sup>3</sup>広市大院情報科学, <sup>4</sup>横浜市大院生命ナノシステム科学  
 ○加藤浩之<sup>1</sup>, 上田顕<sup>2</sup>, 山本達<sup>2</sup>, 兼松佑典<sup>3</sup>, 立川仁典<sup>4</sup>, 森初果<sup>2</sup>, 吉信淳<sup>2</sup>, 松田巖<sup>2</sup>

### Study on the self-assembled hetero-bilayers for control of electron-proton correlated properties

○Hiroyuki S. Kato<sup>1</sup>, Akira Ueda<sup>2</sup>, Susumu Yamamoto<sup>2</sup>, Yusuke Kanematsu<sup>3</sup>,  
 Masanori Tachikawa<sup>4</sup>, Hatsumi Mori<sup>2</sup>, Jun Yoshinobu<sup>2</sup>, Iwao Matsuda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Osaka University, Japan

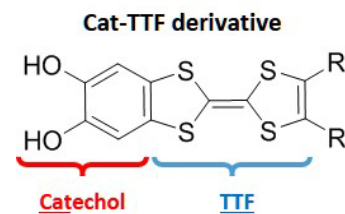
<sup>2</sup> The Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, Japan

<sup>3</sup> Faculty of Information Sciences, Hiroshima City University, Japan

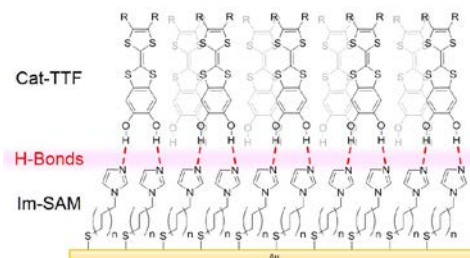
<sup>4</sup> Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University, Japan

**【Abstract】** The self-assembled hetero-bilayers for control of electron-proton correlated properties have been studied by means of infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), atomic force microscopy (AFM), and density functional theory (DFT) calculations. The electron-proton correlated properties are materialized by catechol-fused tetrathiafulvalene (Cat-TTF) derivatives. In the recent study, a monolayer of the Cat-TTF derivatives on an imidazole-terminated alkanethiolate self-assembled monolayer (Im-SAM) was successfully formed in a manner of self-assembly. By modification of the Cat-TTF derivatives, we report how well-arranged molecular layer can be formed on Im-SAM. In addition, the potential of the proton transfer in the hetero-bilayer is discussed based on the theoretical calculations.

**【序】** 近年, 分子間のプロトン移動に起因して導電特性や磁性が変化する新たな分子性有機結晶が注目されている[1,2]. この分子は, プロトンの授受を担うカテコール(Cat)と電子の導電性を担うテトラチアフルバレン(TTF)が融合した分子の誘導体(Cat-TTF 系分子)で構成され (Fig.1), 部分脱水素化した結晶中で水素結合沿いに移動したプロトンの位置に応じて物性が大きく変化する(電子-プロトン相関)が確認されている. 当研究グループでは, この分子をプロトンドナーとして, プロトンアクセプターであるイミダゾール終端自己組織化単分子膜(Im-SAM)で修飾したAu基板上に自己組織化的に製膜することに成功した[3,4] (Fig.2). 今回の発表では, Im-SAM上にカテコール部位を持つ分子が, 良好な分子膜を如何に形成し得るかについて, 検討を行なったので報告する. また, 基板上に固定した分子膜では, 電極から電場を与えることなどでプロトン移動を制御できると期待されるが, 理論計算から見積もられる二分子膜間のプロトン移動制御の可能性についても議論する.



**Fig. 1.** Chemical formula of Cat-TTF derivatives.



**Fig. 2.** Schematic view of the Hetero-bilayer consisting of Cat-TTF derivatives and Im-SAM on an Au substrate.

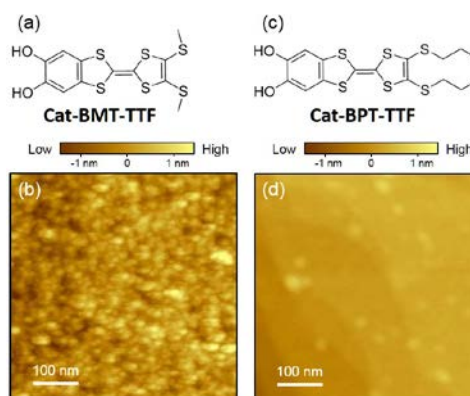
**【実験・理論】** ヘテロ分子膜は2段階の浸漬により作製した。まず、清浄化した Au 基板 (Au(111)単結晶, または, 雲母基板上の Au 蒸着膜) を, イミダゾール終端ウンデカンチオール (Im-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-SH) を含むエタノール溶液 (1 mM) に 20 時間以上浸漬し, 飽和 Im-SAM を作製した。この後, Cat-TTF 系分子を含むクロロホルム溶液 (1 mM) に 20 時間以上浸漬しヘテロ分子膜を製膜した。作製した分子膜のキャラクタリゼーションには, 主に赤外反射吸収分光(IRAS), 原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。電場によるプロトン移動の可能性については, カテコール分子とイミダゾール分子の水素結合対について, プロトン移動に関するポテンシャルおよびその印加電場の影響を密度汎関数理論(DFT)計算によって検討した。

**【結果・考察】** 先の研究では, 置換基 R が -SCH<sub>3</sub> である Cat-BMT-TTF を用いた[3]。IRAS や X 線光電子分光の結果から, 単分子膜として Im-SAM 上に飽和吸着していることが確認されているが, AFM 観測からは膜の形状が直径 10-20 nm の粒塊の集合であることが分かっていた (Figs.3a-3b)。このため, 分子膜内の導電性に乏しく, 改善が求められていた。これに対し, 今回, 置換基を -S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> として置換基間の分散力を高めた Cat-BPT-TTF を用いたところ, Au 基板の原子ステップが確認できるほど平坦に分子膜が形成されることが確認された (Figs.3c-3d)。IRAS による観測においても, Cat-BPT-TTF 分子と Im-SAM 間には, 強い水素結合を示唆するブロードで大きくレッドシフトした O-H 伸縮振動モードが観測され, プロトン移動を起こすためにより良いヘテロ分子膜となっていることが確認された。

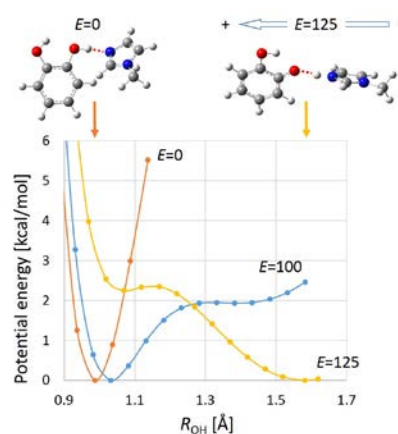
一方, 電場によるプロトン移動に関するポテンシャルエネルギーの変化について, カテコール分子とイミダゾール分子の水素結合対で, 理論計算した (Fig. 4)。電場が無いときは, プロトンは, カテコール分子の水酸基でのみ安定に存在しているが, 電場を強くするにしたがって, イミダゾール分子側のポテンシャルが下がり, 十分な電場強度 (6.43 V/nm) ではプロトン移動を起こして, イミダゾリウム カチオンとして安定化することが確認された。実際の Cat-TTF 系分子では, TTF 部位から電荷の供給があるので, より低い電場でプロトン移動が起こるものと考えられる。発表では, 電場による電子準位の変化も含め議論する。

### 【参考文献】

- [1] T. Isono *et al.* *Nat. Commun.* **4**, 1344. (2013).
- [2] A. Ueda *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 12184 (2014).
- [3] 加藤浩之 他, 第11回分子科学討論会, 4P048 (2017).
- [4] H.S. Kato *et al.* *Langmuir* **34**, 2189 (2018).



**Fig. 3.** Chemical Formula and a typical topographic AFM image for Cat-BMT-TTF, (a) and (b) respectively, and for Cat-BPT-TTF, (c) and (d) respectively.



**Fig. 4.** Calculated potential energy curves (PECs) for proton transfer along a hydrogen bond between catechol and imidazole; the dependence of PECs on electric field  $E$  [ $\times 10^4$  a.u.].