

# 客員所員を経験して

大阪大学大学院理学研究科 加藤 浩之

2016 年度後期に松田巖所員のホストで客員准教授としてお世話になりました。また、客員期間中は松田巖所員をはじめ、吉信淳所員、森初果所員、そして各研究室のスタッフの方々と、とても有益な実験と議論をさせていただきました。厚く御礼申し上げます。

客員所員として、「電子-プロトン相関分子膜の創出と機能性の研究」の課題を進めました。電子-プロトン相関分子の研究は、森所員のグループが世界に先駆けて成功させた金属的な導電性を示す分子性結晶に端を発します。分子はカテコール(Cat)とテトラチアフルバレン(TTF)が融合した分子(Cat-TTF)の誘導体であり、結晶は Cat-TTF 誘導体から部分的に脱水素化して得られる層状結晶です。ここで重要なことは、水素結合( $\cdots$ )で結ばれた 2 つの Cat 部位の間で、水酸基が  $O-H\cdots O$  の配置を取り、H 原子がプロトン( $H^+$ )として安定位置へシフトすることです。TTF 部位は電子を供与し易く、電子を受けた Cat 部位は  $H^+$ を放出し易くなります。このため、電子-プロトン相関が生じ、結晶中の  $H^+$ 位置に応じた電子状態の変化が生まれ、導電性に大きな変化が現れます。それでは、この興味ある分子の単分子膜を表面上に実現したら、能動的に  $H^+$ 移動を誘起して物性を制御できるのではないだろうか。このような命題を基に、松田所員を中心とする共同研究がスタートし、本研究課題にたどり着くことができました。この共同研究にあたり、吉信所員から所外の私にお声を掛けていただいたことを、とても感謝しております。物性研究所は常に物性研究の中心にありますが、これは、新たな課題へ挑戦する研究グループを柔軟に所内外のメンバーで立ち上げる(本研究のような)取り組みや、それを支援する客員所員の制度が充実していることに裏打ちされているのではないかと思います。

$H^+$ 移動を起こして導電性を大きく変える分子膜を表面上に構築するために、本研究課題では 2 つの指針を立てました：(i) Cat-TTF 誘導体を  $H^+$ ドナー分子膜とし、 $H^+$ アクセプターとなる官能基を高密度に表面側に構築、(ii) 大気中でも安定した分子膜。通常、清浄表面に吸着した分子膜は、大気に曝すと基板表面が酸化するなどの影響で、その構造を保つことが出来ません。よって、指針 ii は、注目

する分子を、単に清浄表面に吸着するだけでは実現しません。これに対し、金基板上のアルカンチオレート自己組織化単分子膜(SAM)は大気中や溶液中でも、化学的に安定に存在することが知られています。ですので、 $H^+$ アクセプターとなる官能基で終端したアルカンチオレート SAM を基板側に構築すれば、指針 i と ii を同時に満足することができると考えられます。 $H^+$ アクセプターとなる官能基には、いくつかの候補がありますが、 $H^+$ 移動したときの確認し易さから、まずは、イミダゾールで終端した SAM(Im-SAM)を採用しました。イミダゾールは  $H^+$ を受け取るとイミダゾリウムカチオンとして安定化することが知られています。一方、先述のように Cat-TTF 誘導体は電子供与的な TTF 部位の作用で  $H^+$ ドナーとして働くと考えられます。よって、可能性として、 $H^+$ ドナーである Cat-TTF 誘導体膜と  $H^+$ アクセプターである Im-SAM とに  $H^+$ の安定サイトがそれぞれ存在し、 $H^+$ 移動前後の状態を作り分けられると期待されます。

実験でも、森研究室からご提供いただいた Cat-TTF 誘導体を Im-SAM 上に成膜することができて、これを物性研究所の方々と、詳しく分析することが出来ました。分析では、まず吉信研究室の吉本真也所員に、X 線光電子分光による定量解析を行っていただきました。これによって、Im-SAM に吸着した Cat-TTF 誘導体膜が単分子層であることを確定することが出来ました。私の方で行った振動分光の結果と合わせて検討すると、分子膜の設計どおり、Cat 部位の OH 基が強い水素結合で Im-SAM に吸着していることが結論されます。一方、松田研究室の山本達所員には、放射光を用いた X 線吸収分光を行っていただきました。結果として、やはり設計どおり、Im-SAM 中のイミド N 原子が Cat 部位の OH 基と水素結合していることを確認することが出来ました。

次に、「 $H^+$ 移動を誘起できるか」が焦点となりますけれども、残念ながら今のところ答えはノーです。この検証でも、吉本所員にご尽力いただきました。分子膜への印加電場を走査して得られる導電特性の変化から  $H^+$ 移動の有無を検討しましたが、測定可能な範囲で  $H^+$ 移動の痕跡を確認することは出来ませんでした。問題は、現状の分子膜

が H<sup>+</sup>移動を起こすのに必要な電場に耐えられず、膜構造が変化してしまうことにあると考えています。この解決には、H<sup>+</sup>移動を起こす電場強度を知る必要がありますが、理論計算からそのヒントを得ることができました。2016年度前期に客員所員を勤められた立川仁典教授(横浜市立大)に共同研究に加わっていただき、電界中にある Cat 分子とイミダゾール分子間の H<sup>+</sup>移動について、孤立二量体として高精度の量子計算を行っていただきました。結果は、現在の印加電場の 2~3 倍です。本課題では Cat-TTF 誘導体を用いているので、H<sup>+</sup>移動はもっと低い電界で起きるはずですが、したがって、H<sup>+</sup>移動を誘起するために、分子膜の構造安定性を向上することと、より水素結合が強くて H<sup>+</sup>移動しやすい官能基の分子膜を構築することで対処できるであろうと考えています。この分子膜の構築には、市販試薬では困難ですので、現在、森研究室の上田頭所員に試薬の合成を進めていただいています。本研究課題は、今後も「H<sup>+</sup>移動による物性制御」の実現に向けて、研究を進めていきたいと考えています。

客員所員の期間中は、とても高いレベルの研究を進めることができました。くわえて、プロフェッショナルな方々との研究はとても良い刺激になりましたし、本活動を進める中で物性研究所を中心とする研究者の皆様とより強い研究交流のネットワークを築けたことが、私にとって何よりの恩恵であったと感じております。この度、このような素晴らしい研究機会を与えてくださった関係者の皆様に、改めて御礼を申し上げます。