

Wed. Nov 3, 2021

Room F

Surface Science(SS2) Chemical Property

[1Fp08-11] SS2

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

3:15 PM - 4:15 PM Room F (Marugame)

[1Fp08] Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2},

*Akihito Imanishi¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Institute of Molecular Science)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Fp09] Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

*toshihiro shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro

Yamane², Taro Nagahama¹ (1. Hokkaido University, 2. Toho University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Fp10S] Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

*Minoru Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa

Yamamoto¹ (1. Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Fp11R] Identification of chirality of helicene molecules by STM

*Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga²,

Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

4:00 PM - 4:15 PM

Surface Science(SS2) Chemical Property

[1Fp08-11] SS2

Chair:Hiromi Yamashita(Osaka University)

Wed. Nov 3, 2021 3:15 PM - 4:15 PM Room F (Marugame)

[1Fp08] Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2}, *Akihito Imanishi¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University, 2. Institute of Molecular Science)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Fp09] Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

*toshihiro shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane², Taro Nagahama¹ (1. Hokkaido University, 2. Toho University)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Fp10S] Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

*Minoru Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹ (1. Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology)

3:45 PM - 4:00 PM

[1Fp11R] Identification of chirality of helicene molecules by STM

*Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, Yuji Kuwahara¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

4:00 PM - 4:15 PM

イオン液体のドメイン構造が電極近傍の金属イオン拡散挙動へ与える影響

小山翔大¹, 吉本 浩正¹, 福井賢一^{1,2}, ○今西哲士^{1*}¹大阪大学大学院基礎工学研究科, ²分子科学研究所

Influence of domain structure of ionic liquid on diffusion behavior of metal ions close to electrode

Shodai Koyama¹, Kosei Yoshimoto¹, Ken-ichi Fukui^{1,2} and ○Akihito Imanishi^{1*}¹Osaka University, ²Institute of Molecular Science

1. 背景

イオン液体は、近年その特異な性質から電気化学デバイスの新たな電解質として注目を集めているが、デバイスの性能向上のために不可欠である電気二重層、拡散層における溶質金属イオンの拡散挙動には未解明な点も多い。我々は、独自開発した走査型電気化学 X 線光電子分光装置(Scanning EC-XPS)¹⁾とクロノアンペロメトリー法を用いて溶質金属イオンの拡散過程について検討を行い、イオン液体中では Stokes-Einstein の式に従う通常の拡散メカニズムと通常と異なる特徴的な Hopping 様の拡散が共存していることを示してきた。今回は、金属イオンのこうした拡散挙動が、イオン液体の分子密度やドメイン構造²⁾からどのような影響を受けるか詳しく調べた。

2. 実験

イオン液体 BMI-TFSA に Ag-TFSI を 200 mM となるように溶かした溶液を電解液とした。また、これらに添加物として種々の濃度の Li⁺イオン(Li-TFSI)を加えたものを調製し、それらの影響を調べた。作用極、対極、参照極にはそれぞれ Pt を用いた。電析中の金属イオン濃度分布を EC-XPS によって観察し、クロノアンペロメトリー測定と我々の拡散モデルに基づく解析により、拡散係数を見積もった。

3. 結果および考察

カソード印加電位下(拡散律速条件下)において 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液中の Ag⁺イオンの拡散挙動を観察したところ、拡散律速によって濃度が薄くなった電極近辺で、Hopping 様の非常に早い拡散挙動が観察された。同じ溶液に 100 mM Li⁺を添加した電解液を用いて実験を行ったところ、Li⁺イオンがホッピングサイトであるホールを占有することによって、Ag⁺イオンの Hopping 拡散が抑制されることがわかった。次に、200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 電解液に大過剰の 500 mM Li⁺を加えた溶液を用いて、同様の実験を行ったところ、100 mM Li⁺を加えた 200 mM Ag⁺/BMI-TFSA 溶液中よりも Ag⁺イオンの Hopping 拡散が促進されることがわかった。これまでの我々の研究では、添加した Li⁺は、ホッピングサイトであるホールを占有することによって、ホー

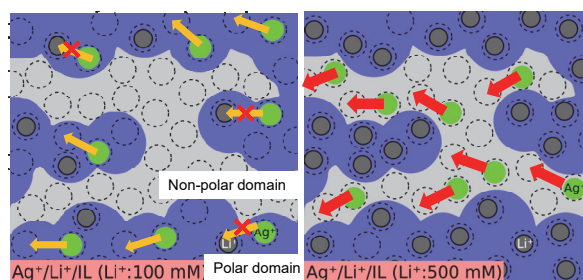


Fig.1 Li⁺を 100 mM (左) および 500 mM (右) 添加したイオン液体中における Ag⁺イオンの拡散の様子。

ル濃度を下げ、速い Hopping 拡散を抑制する効果を持つとしていたが、この結果はこれまでのモデルと矛盾することになる。そこで、500 mM Li⁺添加溶液のホール濃度を観察したところ、100 mM Li⁺添加溶液よりも少し少ないか、ほとんど同じであることが分かった。このことは、500 mM Li⁺添加溶液での Hopping 拡散の促進は、そもそもホール濃度の変化によるものではないことを示している。次に、温度依存性の実験を行い、Hopping 拡散の障壁エネルギーを見積もったところ、100 mM Li⁺添加液と比較して、500 mM Li⁺添加液では、障壁が小さくなっていることが分かり、これが Hopping 拡散促進の主要原因であることが分かった。更なる詳しい実験によって、この障壁の変化は、過剰に添加した Li⁺イオンによって、Ag⁺イオンの拡散パスが、極性ドメインから非極性ドメインに移ったことによるものであることが分かった(Fig. 1)。一方、異なるドメイン構造を持つ複数種のイオン液体を用いて実験を行い、イオン液体特有のドメイン構造と金属イオンの拡散挙動との関連性を調べたところ、極性ドメイン/非極性ドメインの体積比と Li⁺イオンを添加した溶液中における Ag⁺イオンの拡散挙動に強い相関があることが分かった。

- 1) 今西哲士, 2019 年度日本表面真空学会学術講演会招待講演
- 2) J. N. A. C. Lopes et. al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).

*E-mail: imanishi@chem.es.osaka-u.ac.jp

ダイヤモンド表面と溶融アルカリ金属の相互作用

○島田敏宏^{1*}, 竹鼻大貴¹, 山根伊知郎¹, 長浜太郎¹¹北海道大学大学院工学研究院・総合化学学院

Interaction between Diamond Surface and Molten Alkali Metals

○Toshihiro Shimada¹, Hiroki Takehana¹, Ichiro Yamane¹, Taro Nagahama¹¹Faculty of Engineering and Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University

1. 背景

ダイヤモンド表面と液体アルカリ金属の相互作用についてはほとんど調べられていない。我々は、高温高圧法で造られた 0.3mm 程度のダイヤモンド単結晶とアルカリ金属をアルゴン雰囲気下で Nb カプセルに封入して加熱することによりその相互作用を調べた。特に、加熱によりエッチングが起こる様子を観察し、またダイヤモンドに含まれる窒素不純物(NV⁻ 中心)の蛍光により電子的な相互作用についても調べた。また、DFT 計算により電子状態について検討した。

2. 結果と考察

溶融 Li とダイヤモンドは 600°C 付近から反応してダイヤモンドがエッチングされることが分かった。安定な Li₂C₂ が生じるものと考えられる。レーザー顕微鏡で観察したところ、Fig.1 のように結晶面を反映していると思われる 120° をなす規則的な模様が現れ、平坦面の角度を測定すると 35° と 70° が多く見られた。

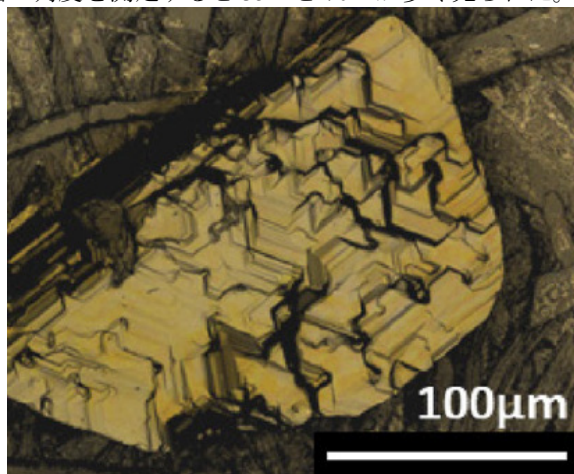


Fig. 1. 650°C 20 分液体 Li に接触したダイヤモンド表面

これは{111}面と{110}面のなす角 (35.26°), および{111}と{111}のなす角 (70.52°) であると考えられる一方、他の低指数面に対応する角度すなわち 90° ({100}と{010}), 54.73° ({111}と{100}), 45° ({110}と{100})は見られなかった。これは{100}面が Li によってエッチングされる速度が速いためであると考えられる。溶融 Na との接触では 800°C 24 時間で nm オーダーのエッチングが起こり、溶融 K との接触では変化が観察されなかった。

NV-中心の蛍光は、溶融 K との接触でのみ顕著に減少した。これは蛍光を発する負に帯電した NV⁻ の電荷が上向きのバンドベンディングにより失われたと考えると理解できる。DFT 計算 (VASP²) によりバンドベンディングを見積もると、Fig.2 の表面の DOS でわかるように、K との接触で最もバンドベンディングが大きいことが分かった。

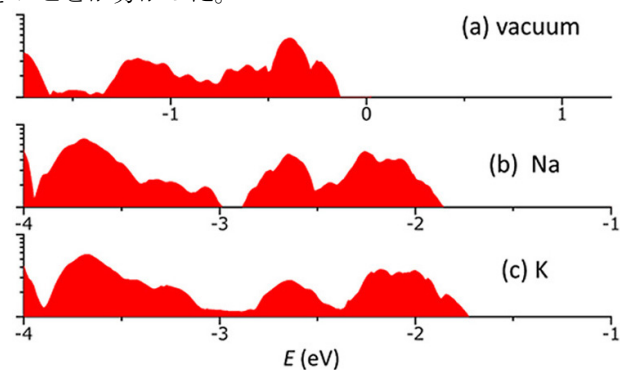


Fig. 1. DFT 計算による界面の炭素の状態密度

謝辞：DFT 計算には東大物性研の大型計算機を利用しました。

文 献

- 1) H. Takehana et al., Carbon 182, 585 (2021).
- 2) G.Kresse et al., Phys. Rev. B 47, 558 (1993).

*E-mail: shimadat@eng.hokudai.ac.jp

Z-コントラストに基づく元素識別とヘテロ金属結合の直接観察

○稲津 美紀¹, 今岡 享稔¹, 山元 公寿^{1*}¹東京工業大学化学生命科学研究所

Element identification based on the Z-contrast principle and visualization of hetero-metallic bonding

○Minori Inazu¹, Takane Imaoka¹, Kimihisa Yamamoto¹¹Laboratory for chemistry and life science institute of innovative research, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

化学結合は物質の最も根幹をなすものであるにも関わらず、特に金属原子間結合の振る舞いについての多くは計算化学による予測に留まり実験的には未解明である。中でも最もシンプルな異種金属2量体に関するデータでさえ、熱力学的に安定で単離可能な金属種に限定されている。本研究では原子分解能 ADF-STEM を用いた金属2量体の直接観察と解析を通じてその元素依存性を明らかにすることを目的としている。本手法はX線回折やEXAFSなどで得られる全結合の平均ではなく、一つ一つの結合の直接観察による統計的な解析を可能にする新しい試みである。今回、原子分解能のSTEMイメージングを用いて、金属二量体の形成と解離のダイナミクスをSTEMのZコントラストの原理に基づいて元素を識別しながら直接観察することに成功したことを報告する。本成果は通常合成や単離ができない安定性に乏しい物質を直接捉えることができたという点及び、結合生成や解離の瞬間を観測したという点で興味深く、原子スケールで異種元素の混合を必要とする合金クラスターやハイエントロピー合金の設計において原子間相互作用に関する重要な情報を提供できる可能性を秘めている。

2. 結果及び考察

STEM観察により得られる像は原子番号Zに応じた散乱強度を示すため(STEMのZコントラストの原理)、理論的には輝度の差を利用した元素の識別が可能である。周期の異なる2種類の元素を蒸着させた試料より得られたSTEM像からは確かに明るさの異なる2種類の原子が確認できたことから、各原子の輝度を抽出しヒストグラムを作成したところ2つの独立したピークが得られた(Fig. 1D)。

次に実験より得られた強度比の妥当性を評価するためにSTEMシミュレーションを行った。その結果、 α 値($\alpha: I=Z^\alpha$ におけるZの指数)が良い一致を示したことから、輝度の差を用いた高精度な元素識別が可能であると判断した。さらに本手法は金属2量体を捉えた動画中では各フレーム間の原子の軌跡を記録する原子トラッキングと組み合わせることにより動く単原子に対しても適用可能である。

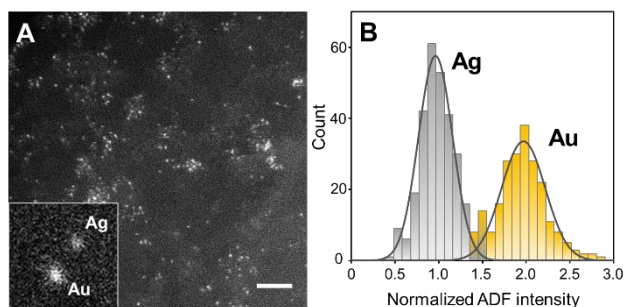


Fig. 1 (A-B) ADF-STEM images of Au (A), Au/Ag bimetallic (B). Scale bar is 2 nm. (C, D) Histogram of the ADF intensity in Au (C), Au/Ag bimetallic (D).

また金属2量体を捉えた動画からは元素の同定を行うと同時に、各原子の座標抽出に基づく原子間距離に関する情報を得ることが可能である。実際に動画を通じた直接観察により原子間距離が伸縮を繰り返す様子や、結合の解離や生成の瞬間を捉えることに成功した。こうしたSTEM動画観察は、多角的な情報が同時に取得可能である点やEDSやEELSと比較して低線量、低加速電圧条件下で適用できる点で原子レベルの構造解析に向けた非常に強力なツールといえる。

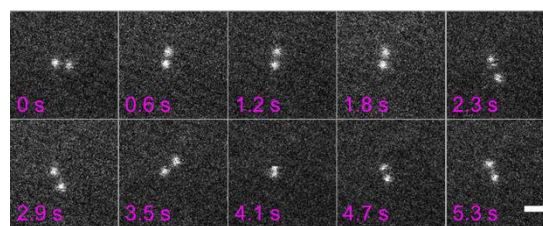


Fig. 2 Snapshot images of the Au-Au dimer.

*E-mail: yamamoto@res.titech.ac.jp

STM によるヘリセン誘導体のキラリティーの評価

○服部 卓磨^{1*} 岡田将希¹ 大須賀 秀次² 齋藤 彰¹ 桑原 裕司¹¹大阪大学大学院工学研究科, ²和歌山大学大学院システム工学研究科

Identification of chirality of helicene molecules by STM

○Takuma Hattori¹, Masaki Okada¹, Hideji Osuga², Akira Saito¹, and Yuji Kuwahara¹¹Osaka Univ, ²Wakayama Univ

生体中の分子は、タンパク質や DNA をはじめとしてキラリティーを有する分子が多数存在する。そのため、生体内での生化学反応を解明するうえで、キラル分子同士の認識機構を単一分子レベルで理解することが必要不可欠である。そこで、単純ならせん構造を有するヘリセン分子をモデル分子にすることで、キラル認識の基本的な機構を調べる研究が数多く報告されている¹⁾。ヘリセン分子は芳香族間がオルト位で結合して連なった分子であり、立体障害によってらせん構造が形成している。

分子のキラリティーを評価するうえで、単一分子レベルで直接観察できる走査トンネル顕微鏡(STM)は、有力な手法である。しかし、STM 測定では、電子状態を観察しているため、立体的な分子の吸着構造の詳細を観察することは難しく、原子間力顕微鏡に比べて、キラリティーを STM から識別するのは難しい^{2),3)}。一方で、STM では、試料電圧を変えることで、STM で見られる分子の形状が変化し、キラリティーを識別できるようになることが期待される。しかし、ヘリセン分子において試料電圧依存性を詳細に調べた例はこれまでにほとんどなかった。

本研究では、ヘリセン分子の STM 形状像の試料電圧依存性並びに走査トンネル分光(STS)を用いることで、単一分子レベルでエナンチオマーを識別した。実験には、チオフェン間とベンゼン環が交互に結合した [7]thiaheterohelicene ([7]TH, Fig. 1a) に加えて、この分子の末端にフェニル基がついた [7]thiaheterohelicene-diphenyl ([7]TH-Ph, Fig. 1b) を用いることで、ヘリセン分子のキラル認識機構を比較した。

まず、清浄化した Ag(111) 基板上に、[7]TH 分子を吸着させると、2 つの輝点がジグザグに並んだ構造が観察された。STS 測定を行うことで、非占有最低軌道準位(LUMO)が+1.6 V に、占有最高軌道準位(HOMO)が-2.8 V にあることがわかった。これをもとに STM 形状像の試

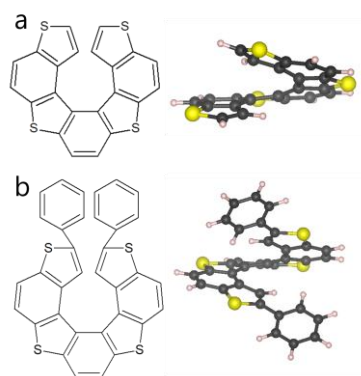


Fig. 1. a TH 分子 b TH-Ph 分子の構造式とモデル

料電圧依存性を調べると、LUMO より上の電圧では、個々の分子が円形に見えたのに対して、LUMO より下の電圧では楕円型を示した。この楕円型の形状像から各分子のキラリティーを識別し、ジグザグに並んだ構造が、2 つの異なるエナンチオマーが交互に配列して形成していることを示した。

[7]TH-Ph 分子も同様に Ag(111) 基板上に吸着させると 6 つの分子の輝点からなる六角形の構造が観察された。STS を行くと、LUMO が+1.3 V 程度にあることがわかったが、[7]TH 分子とは異なり、LUMO 付近で STM の形状像は変化しなかった。一方で、+2 V 以下では丸型に分子が見えたが、+3 V 以上で測定すると、輝点が勾玉型に変化した。この結果より、キラリティーを識別したところ、六角形の 6 つの分子は、同一のエナンチオマーで構成されることがわかった。

以上のように、STM の試料電圧依存性を測定することで、個々の分子のキラリティーを識別した。[7]TH 分子では、異なるエナンチオマーが交互に配列しているが、[7]TH-Ph では、同一のエナンチオマー同士の相互作用を好むことがわかった。これは、フェニル基による立体障害によって、エナンチオマー同士の相互作用が大きく変化したためだと考えられる。

1) K. H. Ernst Acc. Chem. Res. 49, 1182 (2016).

2) O. Stetsovych, *et al.*, Nature Chem. 9, 213(2017).3) H. Zhang *et al.*, Int. J. Mol. Sci. 20 2018, (2019).

*E-mail: hattori@prec.eng.osaka-u.ac.jp