

非線形光学効果を有する有機単分子膜の単結晶上への構築

The architecture of organic monolayer with non-linear optical effect at interface between electrode-electrolyte

代表研究者 京都大学工学部工業化学教室助手 金村 聖志
Res. Assoc., Dept. of Ind. Chem., Faculty of Eng., Kyoto Univ.
Kiyoshi KANAMURA

The absorption experiment of an organic molecule having high intramolecular polarizability on the electrochemical interface has been performed using the single crystal platinum and gold electrodes in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ aqueous solution in order to establish the organic monolayer with high second non-linear optical effect on the electrode surface. 5-nitro-2-aminobenzothiol was used as an organic compound which was prepared from *p*-nitroaniline. The second non-linear optical effect was observed when the electrode surface was covered with 5-nitro-2-aminobenzothiol. However the impurity included in 5-nitro-2-aminobenzothiol prevent the further analysis for the absorption state of the organic molecule. In order to obtain the clear results for the absorption of organic molecule the purification of the organic material have to be done.

研 究 目 的

21世紀の光技術の担い手として非線形光学効果は注目されている。高速に大容量の情報を伝達し処理演算を行うためには光を応用した技術が必要である。これらの目的のためにコヒーレンスに優れた光源すなわちレーザー光が生み出され、そして非線形効果の出現となった。この効果を用いることで光による演算が可能となった。今後、デバイスとして活用していくためには、優れた特性を有する非線形材料が必要となる。その一つの合成方法としてここでは固体と液体の界面を用いた方法について検討を行った。

一方、このような非線形光学効果を用いることで固体と液体の界面（電気化学界面）の分析が行え、電極表面上に機能性分子を吸着させ、分子設計を行う場合に分子の配向の状態に関して詳細な情報を得ることができ、有意なものと思われる。

これらの観点から、電極表面に有機分子を吸着させ単分子層を形成させ、その表面状態の分析と二次の非線形光学効果について研究を行った。非線形光学効果を示す有機分子は分子内に分極を生じている必然性がある。すなわち、電子吸引基と

電子供与基が相対するような配置に存在している分子が好ましい。このような有機分子の代表的なものとしてパラニトロアニリン (*p*-NA) が挙げられる。*p*-NAの場合電子吸引力であるニトロ基と電子供与性であるアンモニア基がベンゼン環のパラ位（相対する位置）に存在しており分子内に強い分極を生じている。さて、*p*-NAを結晶化し固体として非線形光学効果の測定を行うとその二次の非線形光学効果はほとんど観測されない。これは、結晶内で分子が互い違いに配列するため結晶全体としては分極していないことになるからである。すなわち反転対称性が存在するため非線形光学効果が観測されないのである。結晶での非線形光学効果を発揮させるためにはさらに他の置換基をベンゼン環内に導入して、反転対称性を崩しておくことが必要となる。このために、メチル基を導入する試みがなされ、かなりの強度の二次の非線形光学効果が観測されている。このように有機分子を用いる際には分子内の分極と、その集合体の配列の仕方の両者によって影響を受けることになる。さて、本題の電気化学系の場合には、そもそも界面を利用することから、界面に分子が吸着

し非線形光学効果が発揮されるので結晶の場合と異なりなんら修飾する必要がない。しかし、より明確に電極に固定するためには、なんらかの工夫が必要である。そこで、本研究ではパラニトロアニリンに SH 基を導入した 5-ニトロ-2-アミノベンゾチオールを用いることにした。SH 基は貴金属電極上に吸着し易く、特に金電極を用いた場合には金と硫黄原子間に結合ができるので強固に電極上に固定される。このような化合物は試薬として購入できないので合成することを試みた。

研究経過

(a) 有機分子の合成

分子内に大きな分極を有する有機分子の合成を以下の手順で行った。

(1) 出発物質としてパラニトロアニリン (0.1 mol dm^{-3} , 13.8 g) を用い、これとナトリウムチオシアネート (0.2 mol dm^{-3} , 16.2 g) を 150 ml の水酢酸中に溶解した。(2) この溶液を 10°C の温度にし、かくはんしながら 25 ml の酢酸に溶解した 16 g の臭素をゆっくりと加え、このまま 30 分間放置した。(3) 沈殿生成物を吸引ろ過し、温水に溶解させる。次に 1.0 mol dm^{-3} の炭酸ナトリウムで中和し再び沈殿させた。(4) 沈殿生成物をアルコールに溶解し再結晶により精製を行なった。以上の手順で 6-ニトロ-2-アミノベンゾチアゾールが合成された。(5) 500 ml の水に (4) で合成された 6-ニトロ-2-アミノベンゾチアゾール 50 g と水酸化カリウム 250 g を加え約 8 時間程度還流を行った。(6) 150 ml の水で希釈し、沈殿物をろ過した。(7) ろ液に 5 N の酢酸を冷却およびかくはんしながら溶液の pH が酸性になるまで加えた。(8) 黄色の沈殿生成物が得られ、これを冷水とエタノールで洗浄し再結晶を行なった。

以上の手順で 6-ニトロ-2-アミノベンゾチアゾールから 5-ニトロ-2-アミノベンゾチオールが得られる。生成物に関して赤外吸光法および NMR 法によって調べた。目的物質が合成されたが、他に不純物と思われる物質のピークが観測された。また、全体的に収率が悪く、収率の再現性に乏しかった。今後さらにこの反応については検討していかなければならない。

(b) 電気化学測定系の確立

(1) セルの洗浄

本研究では白金および金 2 種類の単結晶電極を用いて実験を行った。単結晶電極を用いる場合には電気化学測定系の全体の純度が要求される。電解液には 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸水溶液を用いた。電解液の調整はクリーンベンチ内で行い空気中からの不純物の混入をできるかぎり防いだ。水は半導体分野で用いられる超純水を用い、電解液も特に純度の高いものを購入して使用した。電気化学セルは通常用いられる三極式のセルでガラス製のものを用いた。参照極にはガラス製の可逆水素電極 (RHE) を用いた。これらのセルは実験を行なう前に硫酸と硝酸の混合溶液に 1 週間程度浸漬した後、蒸留水で洗浄し、さらに超純水を入れたビーカー内で煮沸した。その後、超純水の水蒸気をガラスセルに吹き付けながら 1 時間放置した。最後に、もう一度超純水でよくすすぎクリーンベンチ内に保管した。セルは密栓し高純度アルゴンガスを通気した状態で保存した。

(2) 電極の処理

白金多結晶電極 (正方形 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) を硫酸と硝酸の混合溶液に 1 週間以上浸漬した後、超純水に 1 日浸漬した。使用する前に水素バーナーで加熱し超純水に浸漬して冷却するという操作を数回繰り返す。電極表面に存在する有機物を取り除いた。

白金の単結晶電極 (直径 0.6 cm 高さ 0.6 cm の円柱状) は水素バーナーで 10 分間加熱した後水素気流中で約 70°C 程度にまで冷却した。その後、超純水の液滴を電極表面に滴下し電極を覆い、セルのあるクリーンベンチまで運んだ。電極の側面は単結晶ではないので、吊下げメニスカス電極法で使用した。

金電極の場合もほぼ同様の方法で行うが、水素ガスバーナーで処理した後すぐに超純水を貯めたビーカー内に浸漬した。その後、白金単結晶の場合と同様に吊り下げメニスカス電極法を用いて実験を行った。

(3) セルの純度

セル内の清浄さの程度については多結晶白金電

極を用いてまず調べ十分な結果が得られた場合にはさらに白金の(111)面の単結晶電極を用いて調べた。単結晶電極は不純物に対して非常に敏感で水素の吸着・脱着部分の電流の状態から系の純度を容易に判断することができる。RHE に対して約 0.4 V 付近から 0.05 V 付近にかけて長方形の水素の吸着・脱着に伴うピークが観測されるが、不純物が存在すると 0.4 V 付近の水素の吸着・脱着の電流ピークの立ち上がり鈍くなる。また、白金電極上への水素の吸着量は白金表面上の白金原子の数と 1:1 の対応関係があり、なんらかの物質が吸着した場合、吸着できる水素の量は減少する。すなわち、水素による白金電極の被覆率が減少する。したがって、電解液中に白金に吸着しうような物質が存在している場合、電流ピークの立ち上がりの変化と共に吸着量自信の変化も観測される。十分に洗浄されたセルと注意深く調整された電解液の場合には容易に再現性のよい電流と電位の関係が得られる。

(c) 吸着の実験

(a) で合成した有機物質を含む 0.1 mol dm^{-3} HClO_4 電解液中で白金単結晶を用いた場合の電流電位の関係を調べた。水素の吸着・脱着に伴うピークの減少が見られなんらかの物質が吸着したことが予測された。また、電気二重層に対応する部分の電流値も変化しており電極表面が変化していることが分かった。電位を酸素の発生する電位まで上昇させた場合にも酸素の吸着によるピークが明瞭には観測されなかった。また、電位をさらに上昇させると非可逆な酸化ピークが観測された。このようなピークは通常の電気化学系では観測されないことから、電解液に混入させた有機物質が酸化反応を受けているものと推測された。金単結晶を用いた場合にも水素の吸着・脱着ピークを除いては同様の結果が得られた。一般に、金の場合水素の吸着は生じにくい。吸着物質が何であるかを調べるため *in-situ* FT-IR により検討した結果、両電極近傍に 5-ニトロ-2-アミノベンゾチオールが存在していることが分かった。水素の吸着量の減少から考えてかなりの 5-ニトロ-2-アミノベンゾチオールが吸着していると予測される

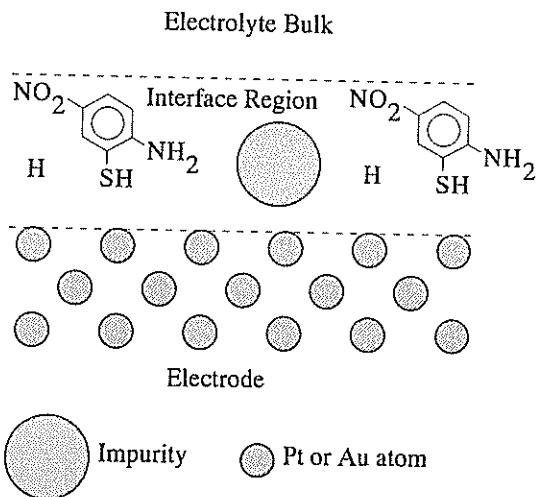


図 1. 有機物質を含む電解液・電極界面の様子 (不純物の影響)

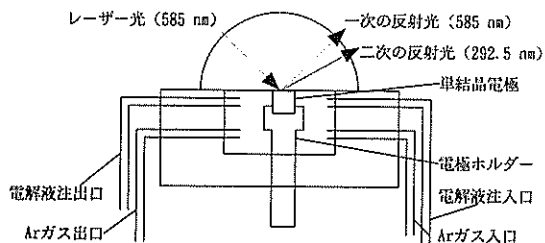


図 2. 非線形光学効果測定用 *in-situ* 電気化学セル

が、*in-situ* FT-IR からでは十分に解析することはできなかったが、図 1 に示すような界面が形成されているものと推測される。

(d) 非線形光学効果の測定

図 2 に示す反射型の *in-situ* セルを用いて非線形光学効果の測定を行った。585 nm のレーザー光を用い、これを電極に対して 60° の入射角で照射した。二次の非線形光学効果により波長が半分 (292.5 nm) の光が 56° 付近に観測されることになる。これをボックスカーイングレーターを用いた測光用システムで検出した。電解液に何も入れずに測定を行った結果、わずかであるが二次の非線形光学効果による光が観測された。この光強度は電極の方向や電位に依存して変化した。電気化学界面すなわち固体と液体の界面では分極現象が常に生じており、その分極の大きさは電位や電極の表面状態に依存する。二次の非線形光学効果の

程度は分子や結晶の分極率に依存するように、電気化学的な界面の分極の程度にも依存する。次に、金および白金単結晶電極を用いて、電解液に本研究で合成した5-ニトロ-2-アミノベンゾチールを添加し30分間放置後、二次の非線形光学効果の測定を行った。二次光の強度は何も添加していない電解液を用いた場合に比較して増大していた。また、電極を回転させた場合に光の強度が変化した。変化の割合は電解液のみの場合より大きく、有機分子の吸着が考えられた。有機分子が電極に配光して吸着している場合分極にはその方向性があるので光の入射方向により光を感じる分極の大きさが異なる。テンソル量として扱える。したがって、二次の非線形光学効果による光の強度を偏光をかけて測定することにより詳細に吸着状態を分析することができる。しかし、本研究の現段階では、光の強度が理論的に予想される値よりかなり小さく十分な解析をするまでにいたらなかった。同様の測定を電極の電位を貴な方向に走査させながら測定を行ったところ、電位の上昇に伴う二次光強度の低下が可逆水素電極に対して1.2 V程度以上のところで観測された。これは、

電極表面に吸着していた有機分子が電解酸化を受けたために生じたものと思われる。

研究成果

本研究において以下の実験的手法や結果が確立あるいは得られた。単結晶電極の表面状態に関する再現性の向上、特にアニーリングによる表面清浄は本実験の最終目的を達成するのに十分なものであることがわかった。電極表面に分子内に分極を有する有機分子を吸着させることによって非線形光学効果を有する有機単分子膜を作製できる可能性があることが分かった。

今後の課題と発展

本実験では合成された有機物質内に不純物が多く含まれていたようで、十分な解析を行うまでにいたらなかった。また、単結晶電極の表面状態に関しても十分なものとは言えず、これらの点について改良を進める必要がある。さらに、合成した有機物質の水溶液への溶解度が非常に小さく十分な吸着が得られなかった可能性もあり、吸着させる場合の溶液を有機溶媒にし同様の実験を行ってみる必要がある。