

## 分子軌道計算によるダイヤモンド/ニッケルめっき過程の研究 2

○伊藤耕悦、高野健児、内田 希

長岡技術科学大学 (〒940-2136 新潟県長岡市上富岡町 1603-1)

## 【緒言】

本学の松原等によってナノダイヤモンド粒子を共析させた無電解ニッケル複合めっき膜が開発された。その共析量は錯化剤としてクエン酸を使用した際に最も大きくなり、また、その共析確率はめっき浴中でナノダイヤモンド粒子に吸着したニッケル錯体が多いほど高くなることが示された。<sup>1)</sup>

この共析機構において、ニッケル錯体とナノダイヤモンド粒子の相互作用を解明することが材料開発の自由度を上げるためにも重要である。しかし、錯化剤としてなぜクエン酸が他の有機酸と比較して優れているのかはまだ明らかになっていない。

本研究の目的は、ニッケルとナノダイヤモンドの共析機構を解明し、分子軌道計算によって錯化剤である有機酸と  $\text{Ni}^{2+}$  との相互作用及びニッケル錯体とダイヤモンドの相互作用を解析することである。

## 【方法】

まずはじめに、半経験的ハミルトニアン PM5 を用いて解析した各モデルの生成熱を基に錯化剤と  $\text{Ni}^{2+}$  の相互作用エネルギーを計算した。

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{Ni 錯体}) - \{\Delta H_f(\text{Ni}^{2+}) + n\Delta H_f(\text{錯化剤})\} \quad (1)$$

次に、同様にして解析した各モデルの生成熱を基にナノダイヤモンドと錯体の相互作用エネルギーを計算した。

$$\Delta H = \Delta H_f(\text{Ni 錯体-ナノダイヤモンド}) - \{\Delta H_f(\text{Ni 錯体}) + \Delta H_f(\text{ナノダイヤモンド})\} \quad (2)$$

各モデルの計算は真空条件及び水中条件のそれぞれで行った。また、解析には WinMOPAC3.9 (富士通) 及び SCIGRESS (富士通) を使用した。

## 【結果】

クエン酸は  $\text{Ni}^{2+}$  と配位子が 2 のキレート錯体を形成して非常に安定になった。また、クエン酸 Ni 錯体とナノダイヤモンドの相互作用エネルギーは真空条件と水中条件のそれぞれにおいて  $-70.7 \text{ kJ/mol}$ 、 $-23.4 \text{ kJ/mol}$  となった。

今回得られた結果から、ナノダイヤモンド表面とよく相互作用するのは、配位に関与しないカルボキシラートを持ち、かつ負の電荷が大きい錯体であると考察する。

## 【参考文献】

- 1) H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, Y. Inoue, *Electrochimica. Acta*, 52 (2007)

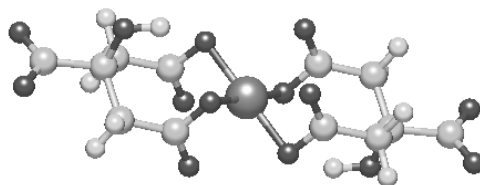


Fig.1 クエン酸 Ni 錯体 (配位子数 = 2)  
 $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$