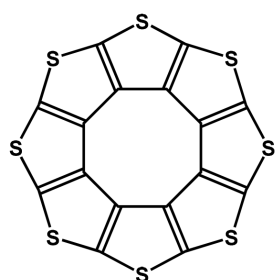


## 強構造薄膜を用いた電気二重層トランジスタ

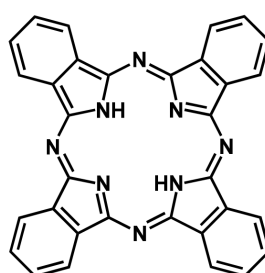
(名大院理\*, 名大物質国際研\*\*) ○藤本卓也\*, 三吉康仁\*, 松下未知雄\*, 阿波賀邦夫\*\*

【序】近年の有機エレクトロニクスのは発展は著しく、無機デバイスの性能を凌駕するような報告も多数なされている。有機トランジスタにおいては、従来の電界効果トランジスタと同様の構成素子で動作するため無機物と簡単に置き換えることが可能であるが、その動作原理は未解明な部分が多く、基礎的な動作機構の解明が必要である。

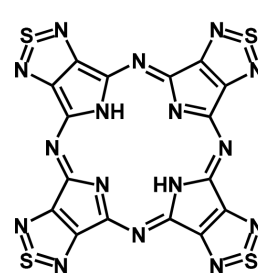
本研究では、イオン液体を絶縁体に用いた電気二重層トランジスタを作製し、その特性を評価した。電気二重層は、電圧印加によってイオン液体の構成イオンが移動することで半導体/絶縁体界面に作られる。電気二重層の厚みは数ナノであるため、その静電容量は固体の絶縁体に比べて大きく、高濃度のキャリア注入が可能となる。従来の有機物はイオン液体に可溶であるが、【研究 1】S…S 分子間接触を有する octathio[8]circulene[1–3]や、【研究 2】ポルフィラジン類縁体である metal-free phthalocyanine ( $H_2Pc$ ) 及び tetrakis(thiadiazole)porphyrazine ( $H_2TTDPz$ ) を半導体に用いたところ、イオン液体中で安定に低電圧駆動のトランジスタとして動作することが分かった。また、 $H_2Pc$  と  $H_2TTDPz$  を組み合わせて相補型インバータを作製した。



Octathio[8]circulene



$H_2Pc$



$H_2TTDPz$

### 【研究 1】octathio[8]circulene

既報の方法により、octathio[8]circulene を合成した。薄膜は、石英基板上に白金で楕形の SD 電極を形成した後、octathio[8]circulene を真空蒸着して作製した。薄膜の電気伝導度は、CV によって電気化学的に酸化還元しながら、交流電圧を SD 間に印加して測定した[4]。

図 1 に octathio[8]circulene 薄膜の電気二重層トランジスタの伝導度の立ち上がりから求めた閾値電圧 ( $V_T$ ) と CV の酸化ピークから求めた酸化電圧 ( $V_{OX}$ ) のイオン液体依存性を示す。酸化電圧より小さな電圧で伝導度の上昇が見られ、トランジスタの動作領域では薄膜の大部分

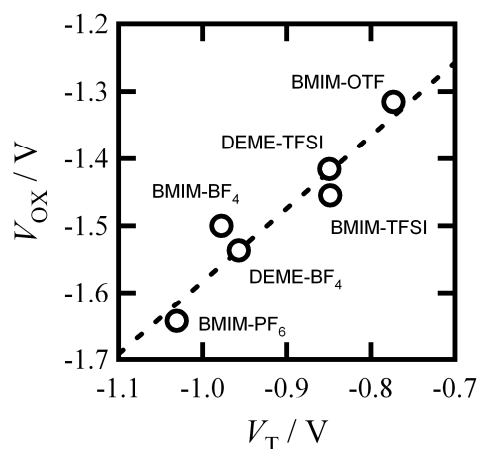


図 1. octathio[8]circulene 薄膜の閾値電圧 ( $V_T$ ) と酸化電位 ( $V_{OX}$ ) のイオン液体依存性

が酸化されていないことが確かめられた。 $V_T$  及び  $V_{OX}$  はカウンターアニオンに対して極性及びサイズ依存性を示し、薄膜との間に相互作用があることを示唆している。 $V_T$  と  $V_{OX}$  の差 ( $V_T - V_{OX}$ ) にはイオン液体依存性は見られず、全てのイオン液体で 0.5 V 程度であった。また、移動度とイオン液体の静電容量の間にも相関が確かめられたが、このときカウンターアニオン依存性は見られなかった。

## 【研究 2】ポルフィラジン類縁体

既報の方法により、 $H_2Pc$  及び  $H_2TTDPz$  を合成し、薄膜は octathio[8]circulene と同様の方法によって作製した。それぞれのトランジスタ特性を直流電源で評価した後、これらを組み合わせて相補型インバータを作製した。

$H_2Pc$  及び  $H_2TTDPz$  のトランジスタは、それぞれ  $p$ -及び  $n$ -型として駆動することが分かった。移動度は、 $H_2Pc$  が  $0.004 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $H_2TTDPz$  が  $0.001 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  とそれぞれあまり大きくなかったが、閾値電圧がそれぞれ  $-0.2$ 、 $-0.1 \text{ V}$  となり、低電圧駆動トランジスタとして魅力的であることが分かった。図 2 (a) に相補型インバータの伝達特性の結果を示す。 $V_{IN}$  に対して反転動作しており、1 V 以下で駆動することが確かめられた。このとき構成素子に見られるヒステリシスを示した。図 2 (b) にインバータの性能の指標であるゲインを示す。ゲインは最大で 3 と比較的大きな値を示した。また、周波数依存性を調べたところ、20 Hz 以下で有効に反転動作することが分かった。イオン液体の静電容量の周波数依存の測定から、100 Hz 以下で十分な電気二重層が作られることが示唆されており、この結果とよく一致している[5]。

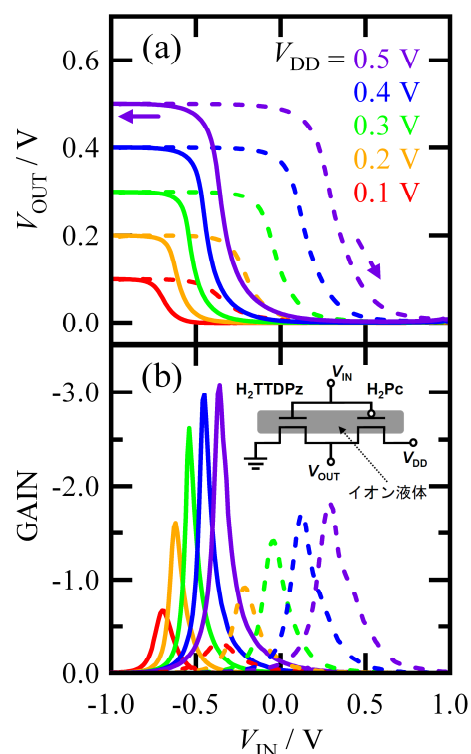


図 2. 相補型インバータの(a)伝達特性および(b)ゲイン

**【結論】** 以上より、本研究では強構造薄膜を半導体層に用いた電気二重層トランジスタを作製し、低電圧駆動を達成するとともに、詳細なイオン液体依存性や相補型インバータ特性を評価することに成功した。当日は、電気二重層の形成と電気化学ドーピングとの関係や、octathio[8]circulene 薄膜の Dual-gate トランジスタ[6]についても詳細に議論する。

[1] K. Y. Chernichenko, V. V. Sumerin, R. V. Shpanchenko, E. S. Balenkova, V. G. Nenajdenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7367.

[2] T. Fujimoto, R. Suizu, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. – Eur. J.* **2008**, *14*, 6053.

[3] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15790.

[4] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483*, 81.

[5] T. Fujimoto, Y. Miyoshi, M. M. Matsushita, K. Awaga, *Chem. Commun.* **2011**, 5837.

[6] T. Fujimoto, M. M. Matsushita, K. Awaga, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 123303.

## 固体 NMR による

## イミダゾール分子のダイナミクスとプロトン伝導性の研究

(金沢大院 自然) ○海山 剛史, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

## 【序】

近年、イミダゾールを用いた高プロトン伝導物質が数多く開発されている。その一つにイミダゾールとジカルボン酸の塩があり、室温付近から 473 K にかけて高い電気伝導率 ( $10^{-7}$ - $10^{-3}$  S cm $^{-1}$ ) [1]を示すことが知られている。Fig. 1 にその塩の一つであるコハク酸水素イミダゾリウムの結晶構造を示す。この結晶は a 軸方向に平坦な層を形成する。層内でコハク酸イオン同士は、強い水素結合 (O-H $\cdots$ O) で繋がっており、イミダゾールイオンとコハク酸イオンは、弱い水素結合 (N-H $\cdots$ O) を形成している。高プロトン伝導性は、イミダゾール分子の五員環の回転による Grotthus 型プロトン伝導によるものと考えられているが、詳しいメカニズムは未だ分かっていない。

そこで本研究では、コハク酸水素イミダゾリウムについて固体  $^2\text{H}$  NMR のスペクトルとスピン - 格子緩和時間  $T_1$  を測定し、イミダゾール分子のダイナミクスを調べ、高プロトン伝導のメカニズムを考察した。

## 【実験】

固体  $^2\text{H}$  NMR の測定は JEOL ECA-300 分光器を用い、 $^2\text{H}$  の共鳴周波数 45.828 MHz で行った。固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトルは四極子エコー法で測定した。 $T_1$  は飽和回復法で測定した。測定試料は重水素化したイミダゾール (CIL 社製, 98%) を軽水で再結晶し窒素部分を軽水素で置換したものとコハク酸 (Wako 社製, 99.5%) を用いて合成し再結晶した。

## 【結果・考察】

Fig. 2 にイミダゾール分子の固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの温度変化を示す。368 K 以下ではリジッドな線形を示した。398 K ではリジッドな成分に加え 0 kHz 付近にシャープな成分が観測され、温度上昇に伴いその強度が増大した。

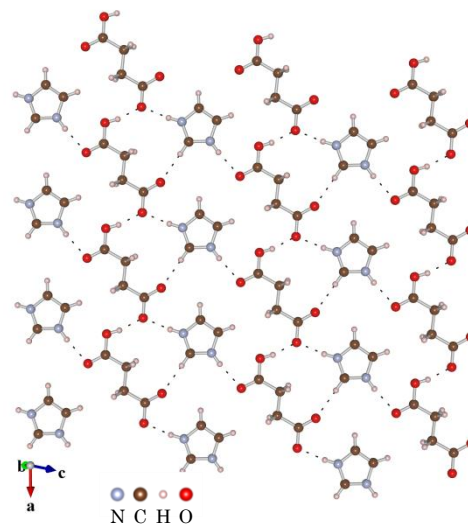


Fig. 1 コハク酸水素イミダゾリウムの結晶構造 [1], [2]

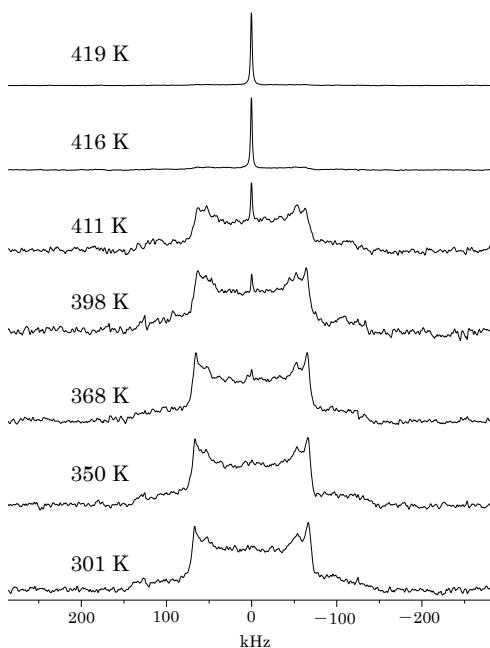


Fig. 2 固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの温度変化

Fig. 3 に 301 K と 411 K での  $^2\text{H}$  NMR スペクトルとその線形シミュレーションを示す。リジッドな成分のスペクトルから四極子結合定数  $e^2qQ/h$  と非対称パラメータ  $\eta$  をそれぞれ見積もると 301 K と 411 K とともに 170 kHz と 0 となった。また、411 K でのシャープな成分とリジッドな成分の面積強度は 0.03 : 0.97 となった。

Fig. 4 にスペクトルの全面積強度、及び各成分の面積強度の温度変化を示す。ここで 332 K でのスペクトルの全面積強度を 1 とした。温度上昇に伴いリジッドな成分が減少するに対し、等方回転運動状態のシャープな成分が増加した。また、高温では全面積強度の値が減少しており、リジッドな成分の強度が分子運動によって減衰していると考えられる。

Fig. 5 にリジッドな成分の  $^2\text{H}$  NMR の  $T_1$  の温度変化を示す。室温付近では  $T_1$  は 100 s 程度の非常に長い値となったが、温度上昇に伴い指数関数的に減少し 411 K では 1.2 s となった。 $T_1$  の温度変化の傾きから活性化エネルギーを見積もると 42 kJ/mol となった。リジッドな成分の緩和がイミダゾールの  $180^\circ$  フリップで支配されていると仮定し、411 K での  $T_1$  の値から相関時間を見積もると  $10^4$  Hz 程度となる。このような速さの分子運動はスペクトルの線形には影響しないが強度の減衰を引き起こす。このことは、Fig. 4 での全面積強度の減少と一致する。

Fig. 6 にシャープな成分の  $^2\text{H}$  NMR の  $T_1$  の温度変化を示す。 $T_1$  は温度上昇に伴い指数関数的に増大していることが分かった。また、 $T_1$  の温度変化の傾きから活性化エネルギーを見積もると 59 kJ/mol となった。

以上のことから、コハク酸水素イミダゾリウムの高プロトン伝導性は、イミダゾール分子の遅い  $180^\circ$  フリップ運動と速い等方回転運動の二つが関与していると考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, J. Pow. Sou., 173 (2007), 800-805.  
 [2] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008), 653-658.

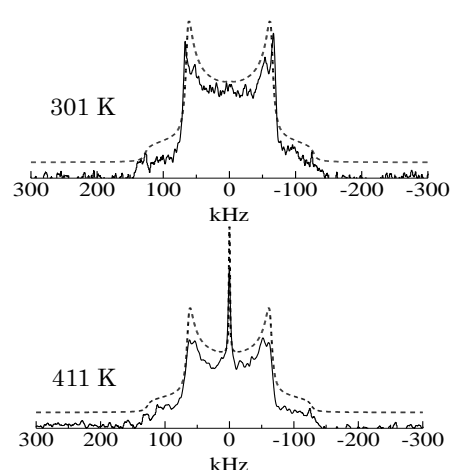


Fig. 3  $^2\text{H}$  NMR スペクトルとその線形シミュレーション

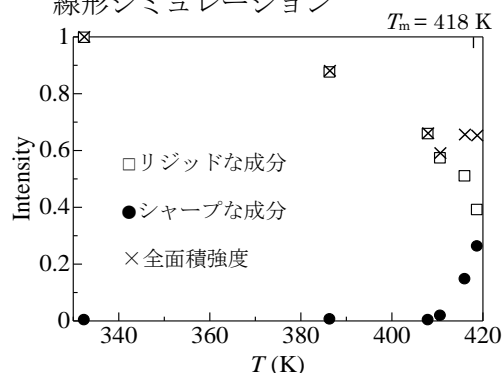


Fig. 4 面積強度の温度変化

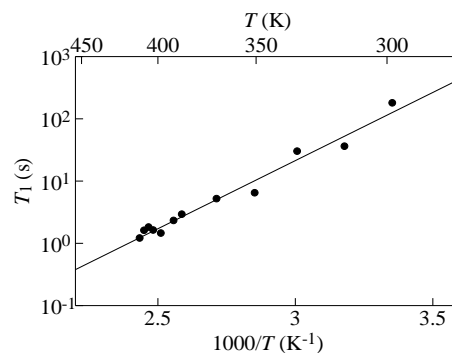


Fig. 5 リジッドな成分の  $T_1$  の温度依存性

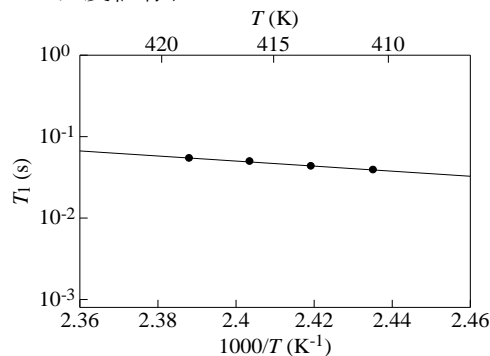


Fig. 6 シャープな成分の  $T_1$  の温度依存性



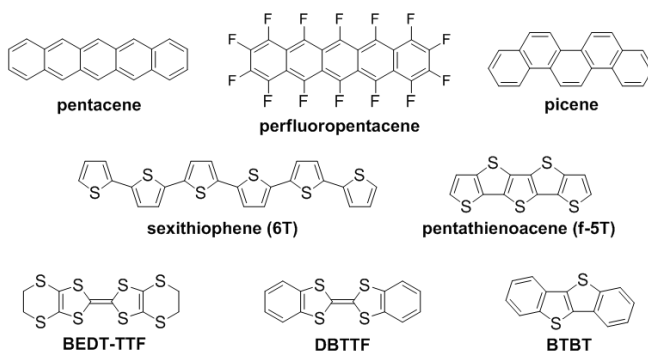
## ヘリンボーン構造におけるトランスファー積分の二面角依存性に関する理論的考察

(東工大院理工) ○小島 広孝, 森 健彦

【序】次世代デバイスとして期待されている有機半導体は活発な研究がなされており、更なる実用化への改善のため、より高いキャリア移動度と安定性を示す物質の開発が待ち望まれている。有機半導体の結晶構造に着目すると、多くの物質がヘリンボーン構造と呼ばれるパッキング様式をとっている。代表的な有機半導体であるペンタセンでは、向かい合う2分子が形成する分子面の二面角が $53^\circ$ と小さく、 $\pi$ スタック方向( $t_c$ )とカラム間方向( $t_p$ )の二次元伝導を発現しやすい。一方で、TTF誘導体などは二面角が $130^\circ$ 程度と大きく、 $\pi$ スタック方向に高い一次元伝導を示す。これらを用いた有機トランジスタは多数作製されているが、結晶構造と移動度の相関については詳しい知見が得られていない。本研究では計算化学的アプローチを用いて、伝導の指標であるトランスファー積分を計算し、二面角と伝導度の相関を考察した。また、分子長軸方向への並進移動によるトランスファー積分の影響も示唆されており、これについても考察を行った。

【手法】計算の対象分子として Scheme 1 に示した分子を選択した。Gaussian プログラムによる構造最適化(B3LYP/6-31G(d,p))を行った分子をヘリンボーン的位置関係に配置し、分子の二面角 $\theta$ を変化させた。拡張ヒュッケル法を用いて、それぞれの位置で分子間の重なり積分 $S$ を計算し、トランスファー積分(図1の $t_p$ および $t_c$ )を $t = E \times S$ から算出した。<sup>1)</sup>ここで $E = -10$  eV

を仮定した。分子間距離は $\cos(\theta)$ に応じて直線的に変化させ、実際の結晶の格子定数と符合するように調整した。また、一方の分子を分子長軸方向に $D$ だけスリップさせ、同様に計算を行った。得られたトランスファー積分を二面角 $\theta$ と $D$ について二次元プロットした。



Scheme 1 Target compounds for the calculations

【結果と考察】例としてペンタセンと DBTTF の結果を示す(図2)。

ペンタセンは、分子がそれぞれスタック位置( $t_p$ の $\theta = 0^\circ$ 、 $t_c$ の $\theta = 180^\circ$ )でトランスファー積分が最大となり、それ以降は単調減少を示した( $t_c$ は一度符号が反転する)。すなわち、 $\theta$ の小さ

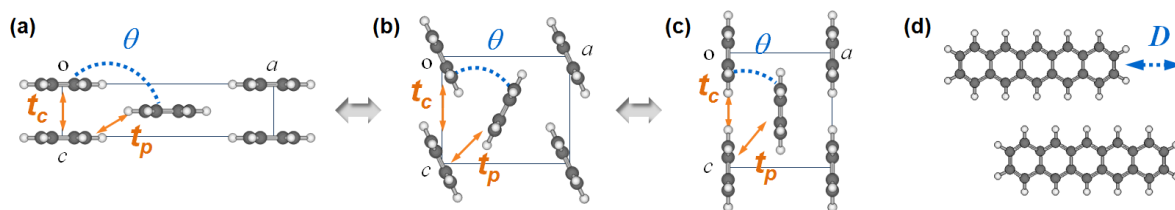


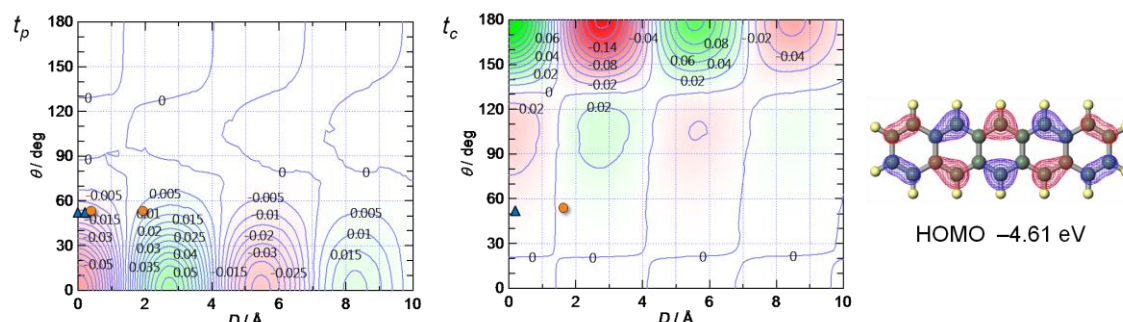
Figure 1. Molecular arrangement at the time of molecular rotation. Starting from (a) the stacking structure at the dihedral angle of  $\theta = 180^\circ$ , (b) the molecules are rotated up to (c) the vertical at  $\theta = 0^\circ$ . (d) Displacement  $D$  along the molecular long axis.

な領域では  $t_p$  が、 $\theta$  の大きな領域では  $t_c$  が優勢となる。これは二面角と伝導の次元との関係と、定性的な一致を示した。実際の結晶の座標を図中にプロットすると、ペンタセンの二面角である  $53^\circ$  では  $t_p$  が有意な大きさをもつ二次元伝導を示すことが示唆された (図中の○印)。一方で、 $D$  を変化させていくとトランスファー積分の符号が周期的に反転する振動構造 ( $D$  振動) が見られた。これはトランスファー積分が、分子長軸方向のスリップに敏感に変化するという先行研究の結果とも一致している。<sup>2)</sup> 置換基の導入などにより  $D$  を変化させることで、伝導特性を制御できる可能性を示唆している。

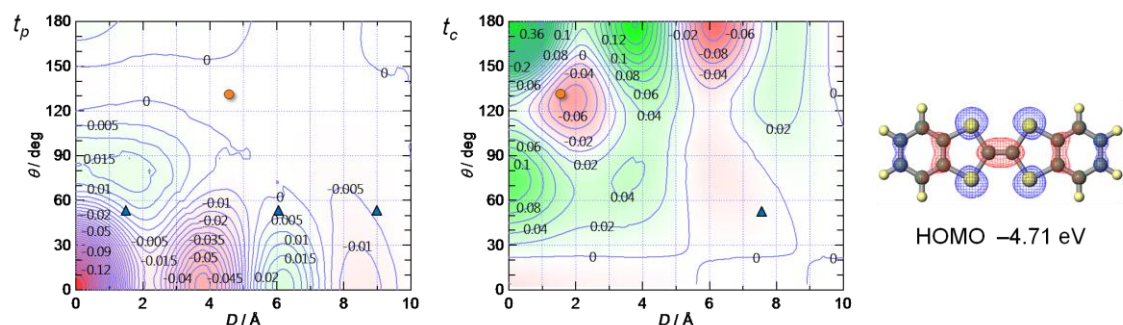
これに対して DBTTF では  $D$  振動は抑制され、代わりに  $\theta$  の変化に対する振動が現れた ( $\theta$  振動)。 $\theta$  振動を示す物質は、比較的幅広い  $\theta$  域で有意なトランスファー積分をもつ。実際の結晶がこうした方向に配向すれば、大きな伝導を示すことが期待できる。実際の DBTTF には結晶多形が存在する。 $\alpha$  相 (○印) と  $\gamma$  相 (△印) を図中にプロットした。 $\alpha$  相は  $t_c$  がピークの頂点付近に存在し、高い次元伝導が期待できる。一方、 $\gamma$  相は  $t_p$  が有意な大きさになることが示唆された。これらの多形による相違は、実際に作製された有機トランジスタの特性にも現れている。<sup>3)</sup>

こうした振動構造は分子軌道の軌道対称性を反映しており、ペンタセンの HOMO は分子短軸方向に節をもつに対し、DBTTF の HOMO は分子長軸方向に節をもつ。伝導に関わる軌道が分子短軸方向に節をもつ分子を設計することで、 $\theta$  振動を誘起し、現実的な  $\theta$  域でトランスファー積分が極大をとる可能性を予想することができる。他の分子の結果についても当日発表する。

### Pentacene



### DBTTF



**Figure 2.** 2D maps of transfer integrals (meV) with respect to  $\theta$  and  $D$  together with the HOMO (B3LYP/6-31G(d,p) level). Circles and triangles are geometries in the actual polymorphic crystals.

### 【参考文献】

- 1) T. Mori *et al.* *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, 57, 627; **1998**, 71, 2509; **1999**, 72, 179.
- 2) J. L. Brédas *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, 99, 5804.
- 3) M. Mas-Torrent *et al.* *Chem. Rev.* ASAP (doi:10.1021/cr100142w)

## フタロシアニンを利用した新規分子性強誘電体の構築

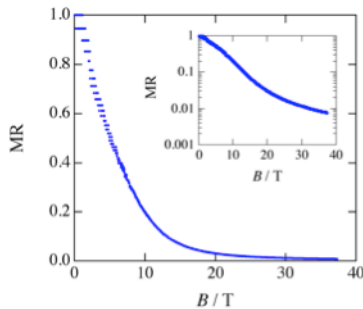
(熊本大院・自然<sup>1</sup>, 大阪大院・理<sup>2</sup>, 岡山大院・理<sup>3</sup>)○大石 寛子<sup>1</sup>, 松田 真生<sup>1</sup>, 花咲 徳亮<sup>2</sup>, 野上 由夫<sup>3</sup>

図1. 巨大負磁気抵抗効果

金属フタロシアニンの axial 位に配位子を導入した金属フタロシアニン錯体は、ずれた積層構造をとり多様な次元の電子系を与え得る。さらに、中心金属に  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $S=1/2$ ) を導入することで、結晶構造に依らず磁性を担う d スピンと伝導を担う  $\pi$  電子間の  $\pi-d$  相互作用を引き起こすことができ、これまでにフタロシアニンの鉄錯体に軸配位子が導入された  $\text{Fe}(\text{Pc})\text{L}_2$  分子ユニットからなる電荷移動錯体で、巨大負磁気抵抗効果の発現に成功している。大きな分子内  $\pi-d$  相互作用と高対称性配位子場による縮退 d 軌道に加え、磁性イオンである鉄を導入した分子性導電体においては電荷不均化状態がより顕著に現れることから、巨大負磁気抵抗の発現には一次元電子系を構築するフタロシアニン  $\pi$  電子の電荷不均化状態が深く関与していることが近年の実験・理論研究の両面から指摘されている。

本研究では、電荷不均化する  $\pi$  電子と縮退 d 軌道の電子が強く相互作用しているフタロシアニン系について、分子間の二量化を誘起するような分子デザインを施すことにより電荷不均化した分子間に電気双極子モーメントを発生させることで強誘電体を構築し、磁場の印加による電荷不均化の融解を利用して磁場応答強誘電体を構築することを目的としている。具体的には先に述べたように分子内での大きな  $\pi-d$  相互作用の確認されている鉄フタロシアニン系に、二量化を促進させる分子設計を施した分子性強誘電体の作製に取り組んでいる。

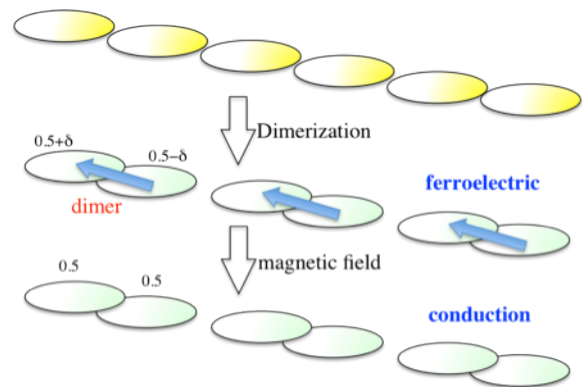


図2. 磁場応答強誘電体構築のメカニズム

強誘電体構築は2つのアプローチで行っており、1つは鉄フタロシアニンの上下に異なる軸配位子を用いることで分子間相互作用の違いから二量化を引き起こすものである。現在のところ上下の配位子にシアノ基とブロモ基を導入した  $\text{Fe}(\text{Pc})(\text{CN})\text{Br}$  を合成している。文献2) の  $\text{Co}(\text{Pc})$  錯体で報告されているシアノ架橋物を經由した上下の軸配位子が異なる分子の合成法を参考に、

Fe(Pc)(CN)(Pyridine)を合成し、それを電気分解して結晶作製を行った。対のカチオンとしてテトラフェニルホスホニウムを用い、針状とブロック状の2種類の結晶作製に成功しており、その合成法の確立と他のカチオンを用いた結晶作製、物性測定を進めている。

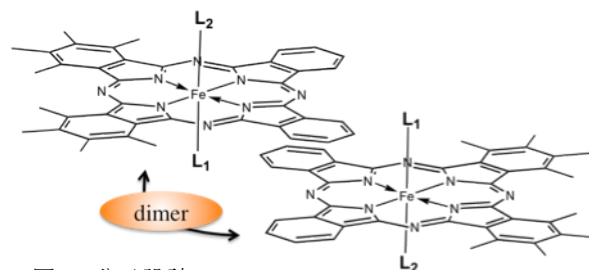


図 3. 分子設計

一方で、フタロシアニン環に官能基を付加することで非対称分子を合成し、同じく分子間相互作用の違いから二量化を引き起こすことも試みている。現在は文献3)のサブフタロシアニンの合成法を参考に、図4に示すような合成スキームでオクタフルオロサブフタロシアニンを經由してフタロシアニン環の外側4つのベンゼン環の内2つの環にフッ素を導入した  $Zn(F_8\text{-Pc})(CN)_2$  分子の合成を進めている。今後はデメタリゼーション、Feの導入を行い誘電体結晶の作製を目指す予定である。

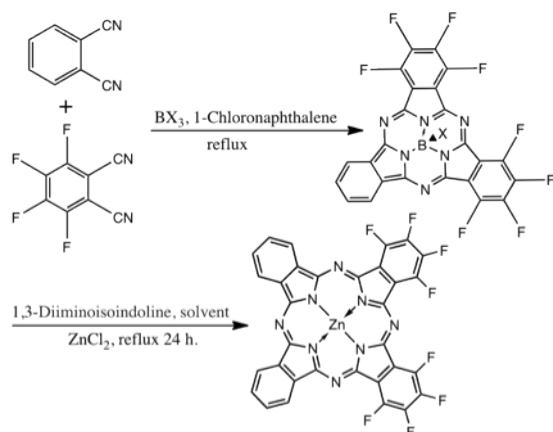


図 4.  $Zn(F_8\text{-Pc})$ 合成スキーム

いずれの分子修飾も  $\pi$  電子系のHOMOへの影響は少なく、高対称配位子場（縮退 d 軌道）、強い  $\pi$ -d 相互作用、電荷不均化といったフタロシアニン系での特徴は維持されると考えている。

当日はこれらの合成法、物性についての報告を行う。

## 参考文献

- 1) 松田 真生 等, 固体物理, vol. 42, No. 2, 123 (2007).
- 2) M. Hanack and A. Hirsch, *Synthetic Metals*, 29 (1989) F9-F14.
- 3) A. Weitemeyer, H. Kliesch, and D. Wöhrle, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 4900-4904.

## 1P036

赤外・ラマン分光による P3HT:PCBM バルクヘテロ接合薄膜の固体構造に関する研究  
(早大院・先進理工) ○福田文彦, 古川行夫

【序論】近年、活性層に p 型材料である位置規則性 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) と n 型材料である [6,6]-phenyl C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester (PCBM) との混合物 (バルクヘテロ接合とよぶ) を使用する有機薄膜太陽電池の研究が進められている。太陽電池では、固体構造 (結晶, アモルファス状態) の違いが変換効率に大きな影響を及ぼすと考えられているが、不明な点が多い。本研究では、混合物の構成物質を選択的に観測できる共鳴ラマン分光法および赤外分光法により、P3HT:PCBM 混合物薄膜の構造を明らかにすることを目的とした。

【実験】紫外・可視吸収, ラマンスペクトル測定用の P3HT, PCBM, それらの混合物の薄膜 (重量比, 1:1) は、それぞれのクロロベンゼン溶液を石英基板上にスピネクヤストして作成した。赤外吸収測定用の PCBM 薄膜は、トルエン溶液を KRS5 基板上に、また、混合物薄膜 (重量比, 1:1) は、クロロベンゼン溶液を BaF<sub>2</sub> 基板上に、それぞれスピネクヤストして作成した。P3HT と PCBM の薄膜, 混合物薄膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した。また、532, 442, 325 nm の励起波長でラマンスペクトルを測定した。PCBM の溶液, 粉末, 薄膜及び混合物薄膜について赤外スペクトルを測定した。

【結果と考察】P3HT:PCBM 混合物, P3HT, PCBM の薄膜の紫外・可視吸収スペクトルを図 2 に示す。混合物では 211, 268, 332, 498 nm に吸収が観測された。211, 268, 332 nm 吸収は PCBM に、498 nm 吸収は P3HT に帰属される。P3HT の吸収は混合することにより、短波長側にシフトし、振動プログレッションに由来するショルダーに変化があり、混合により P3HT の構造が変化していることを示している。短波長側にシフトしたことから、混合物薄膜中の P3HT 高分子鎖

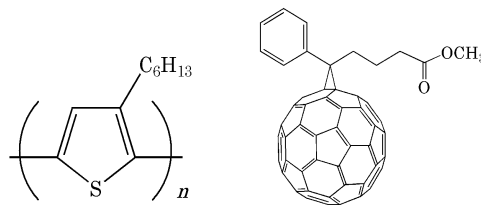


図 1 P3HT (左) と PCBM (右) の分子構造

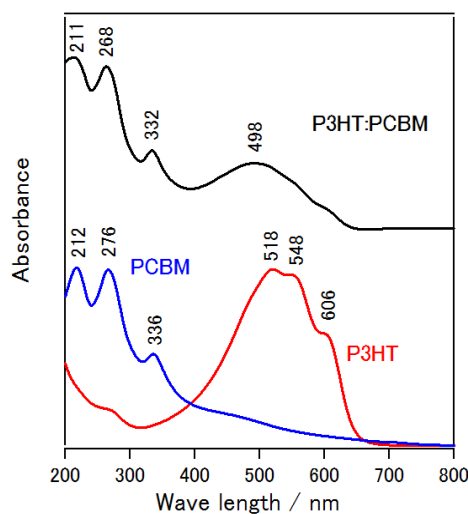


図 2 P3HT, PCBM, 混合薄膜の紫外・可視吸収スペクトル

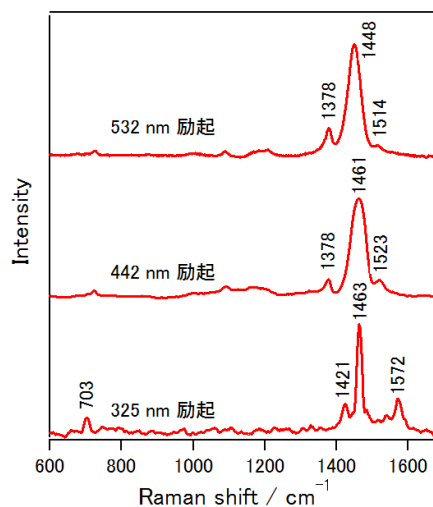


図 3 P3HT:PCBM 薄膜のラマンスペクトル



は、単体の薄膜に比べて有効共役鎖長が短い、すなわち、ねじれた構造になっていると考えられる。P3HT:PCBM 混合膜のラマンスペクトルを図 3 に示す。532 と 442 nm 励起のスペクトルは類似しており、325 nm 励起とは大きく異なっている。P3HT と PCBM 単体のスペクトルから、532 と 442 nm 励起のスペクトルは P3HT に、325 nm 励起は PCBM に帰属される。532 と 442 nm は P3HT の吸収帯内に位置するので、共鳴ラマン効果により P3HT のスペクトルが選択的に観測されている。同様に、325 nm は PCBM の吸収帯内にあり、PCBM のスペクトルが選択的に観測されている。1450  $\text{cm}^{-1}$  のバンドは P3HT のチオフェン環の C=C 対称伸縮振動に帰属されている。混合物の 1450  $\text{cm}^{-1}$  バンドの半値全幅は、532 nm 励起では 39.1  $\text{cm}^{-1}$ 、442 nm 励起では 46.3  $\text{cm}^{-1}$  である。P3HT 単体では、粉末で 30.3  $\text{cm}^{-1}$  (532 nm 励起)、34.3  $\text{cm}^{-1}$  (442 nm 励起)、薄膜で 34.6  $\text{cm}^{-1}$  (532 nm 励起)、43.3  $\text{cm}^{-1}$  (442 nm 励起) であり、混合物薄膜のバンド幅は、532 と 442 nm 励起ともに、P3HT 薄膜より広い。一般に、バンド幅は結晶状態よりもアモルファス状態で広くなることが多く、X 線回折測定の結果から粉末は結晶状態、薄膜はアモルファス状態であることが確認されているため、PCBM と混合することで、P3HT 単体の薄膜よりも、固体構造が乱れていると考えられる。これらの結果は、紫外・可視吸収スペクトル変化と矛盾しない。

PCBM の溶液、粉末、薄膜、混合物薄膜の赤外スペクトルを図 4 に、その拡大図を図 5 に示す。X 線回折の測定から、PCBM の粉末は結晶、薄膜はアモルファスであった。DFT による赤外スペクトルの計算結果から、各バンドは次のように帰属された。1740  $\text{cm}^{-1}$  : C=O 伸縮、1428  $\text{cm}^{-1}$  : CH<sub>2</sub> はさみ、1250  $\text{cm}^{-1}$  : CH<sub>2</sub> 縦揺れ + C-O-C 逆対称伸縮、1187, 1174, 1159  $\text{cm}^{-1}$  : C-O-C 対称伸縮 + C-C 伸縮、700  $\text{cm}^{-1}$  : ベンゼン CH 面外変角、528  $\text{cm}^{-1}$  : C<sub>60</sub> 伸縮。赤外スペクトルには、側鎖に由来するバンドが多く観測されている。

1740  $\text{cm}^{-1}$  赤外バンドのスペクトル波形は、溶液、アモルファス薄膜、混合物薄膜では左右対称であるのに対して、結晶粉末のバンドでは、低波数側にショルダーが観測された。この分裂は、結晶場によると考えられ、PCBM の結晶/アモルファス状態のマーカとなる。混合物薄膜では結晶場の分裂が見られなかったことから、混合物薄膜中の PCBM は単体の薄膜と同様に、アモルファス状態になっていると考えられる。

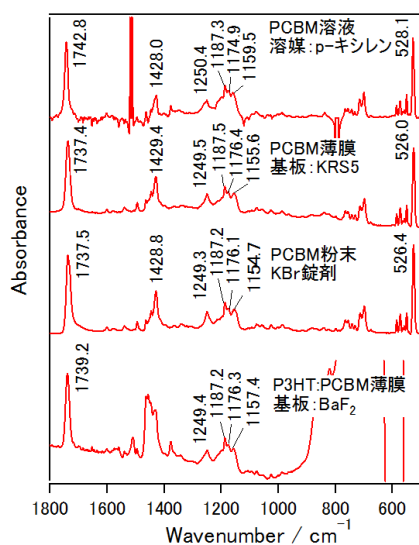


図 4 PCBM 溶液、薄膜、結晶粉末、混合物薄膜の赤外スペクトル

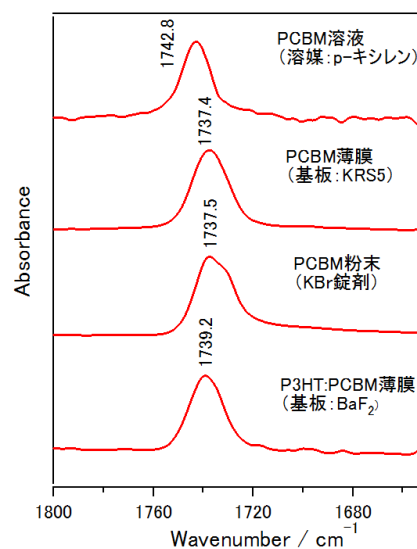


図 5 図 4 の拡大図

## グラフェンへの酸素分子の吸着に関する理論的研究

(阪大院理) ○木下 啓二, 齋藤 徹, 北河 康隆, 川上 貴資, 山中 秀介, 奥村 光隆

### 【背景】

グラフェンは  $sp^2$  炭素原子から成る 6 員環が縮合した単原子層状物質である。1947 年に Wallace が理論的に予言した[1]のを発端に、その発見に向けて実験面での研究が続けられてきた。一方、理論面では Dirac cone やそれに起因する高い電子移動度を持つことが予言されるなど、これまでの物質には無い電子物性・化学的性質の研究が進められた。そして、2004 年に Geim、Novoselov らがスコッチテープを使う方法で実際にグラフェンを作成すると[2]、特異な電子物性を利用した新規電子デバイスへの応用に向けた研究が始まった。

単原子層状物質においては表面の電子状態が全体の物性に大きく関与する。さらにシートのサイズがナノメートルオーダーになると端の形状や置換基も重要になる。そのためグラフェンデバイスにおいて、表面や端を化学的に修飾することでデバイス特性の制御が可能であると見込まれる。特に分子吸着においては可逆的な電子状態の変化が期待されている。

### 【計算】

グラフェンへの吸着現象、特に酸素分子の吸着に関して吸着構造とその電子状態を量子化学計算により予測することを目的とする。理論計算で吸着現象を取り扱うために様々なモデルを考え、主なものを Fig. 1 に示した。(a)表面への吸着、(b)エッジへの吸着、(c)様々な格子欠陥への吸着である。

まず、(a)の分子面への吸着を仮定して、その可否を含めて調べた。具体的には電子状態がどのように変化するかを、分子軌道法の各種計算手法により解析した。実際の実験で扱うグラフェンはエッジに種々の官能基があると考えられるが、エッジ状態を観測する際は水素終端する。などではそのために構成単位である  $C_6$  構造を模したベンゼン及び芳香環から成るいくつかの化合物をモデルとして用いた。この結果、三重項酸素はエネルギー的に安定な吸着構造は存在しなかったが、一重項酸素においては準安定な構造が存在した。ベンゼンから系を拡張した際にも同様の傾向が現れたため、グラフェンについても同様の結果が期待される[3]。

次に、(b)のエッジへの吸着について調べた。これに関しても水素がついている場合についての吸着の可能性を調べた。

さらに(c)の格子欠陥のうち、 $C=C$  結合が  $90^\circ$  回転して生じる Stone-Wales 欠陥について、欠陥の安定性および酸素の吸着特性を調べた。C 原子の欠陥や N、B などへの置換に関しては割愛した。以上の(a)-(c)から寄与が大きい吸着構造を見積もる。

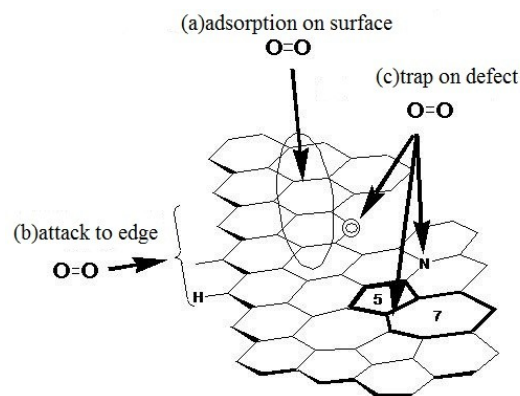


Fig.1. グラフェンへの酸素の吸着モデル

## 【結果】

(a)に関しては、我々は表面への吸着(モデルとして pyrene- $^1\text{O}_2$ を用いた)が 50.13kcal/mol の吸熱的な吸着であることを述べている[3]。次に(b)に関してグラフェンのエッジの形状の主なものであるジグザグ端とアームチェア端への吸着を取り上げた。naphthalene、phenanthrene をそれぞれジグザグ端とアームチェア端のモデルとして用いた。これらに一重項酸素分子が吸着した際の最適化構造と計算結果(UB3LYP/6-31G\*\*)を Fig. 3 および Table 1 に示した。どの構造も UB3LYP ではエネルギー的には準安定な吸着状態を持つが、アームチェア端の凸部分に吸着するものについては非常に小さなエネルギーで吸着可能であることが示唆される。さらに、AP 補正を行うことで発熱的(-9.93kcal/mol)に化学吸着する可能性も示された。したがって Fig. 2. (2)の構造が、エッジの影響が大きなナノメートルサイズのグラフェンにおいては重要になると考えられる。

Table 1. 吸着エネルギーと電荷密度

structure	(1)	(2)	(3)
$\Delta E_{\text{ads}}$ (kcal/mol)	44.82	0.52	32.15
$\langle S^2 \rangle$	1.0252	0	0
charge			
C1	0.127	0.081	0.124
C2	0.127	0.081	0.120
O1	-0.298	-0.292	-0.320
O2	-0.298	-0.292	-0.295
$\Delta E_{\text{ads}}$ (kcal/mol)	49.21	-9.93*	21.7*

\*無限遠での一重項酸素分子についてのみ AP 補正を行った

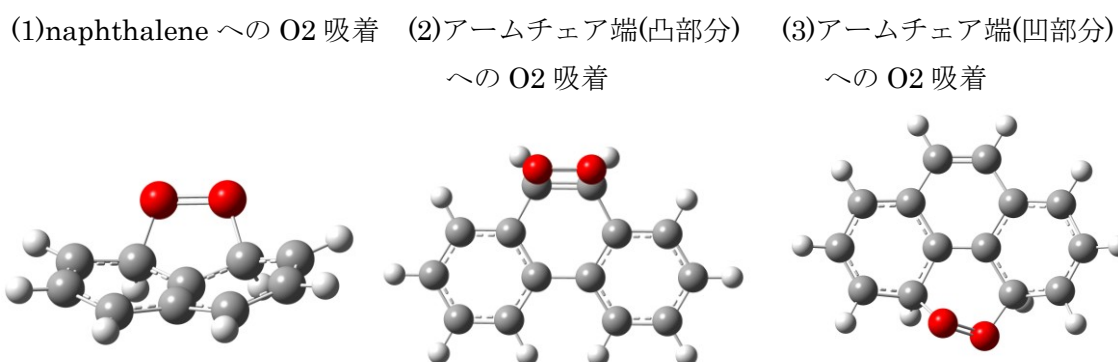


Fig. 2. 吸着構造

- [1] P. W. Wallace, Physical Review **71** (1947) 622
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science **306** (2004) 666
- [3] K. Kinoshita, A. Ito, T. Saito, Y. Kitagawa, T. Kawakami, S. Yamanaka, K. Yamaguchi, K. Yamaguchi, M. Okumura, Polyhedron, in press

## 1P038

ラマン分光法と密度汎関数法を用いた CBP のアモルファス状態の構造に関する研究

(早大院・先進理工) ○石川 智也, 古川 行夫

【序】 有機発光ダイオードでは、有機材料のアモルファス薄膜が用いられ、アモルファス状態の構造は素子性能に影響を与えると考えられているが、アモルファス薄膜の構造研究や評価法の開発は進んでいない。その原因の一つは、アモルファス状態では長距離秩序がなく、X線回折などによる

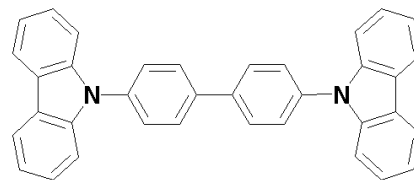


図1 CBP の分子構造

固体構造解析が適用できないからである。ラマン分光法では、原理的にアモルファス薄膜の固体・分子構造を解析することができる。したがって、本研究では、三重項型発光ダイオードにおいて発光材料のホスト材料として使用されているCBP (図1) を対象として、様々な方法で作製したアモルファス薄膜のラマンスペクトルを測定し、密度汎関数理論 (DFT) に基づいたラマンスペクトル計算により、実測スペクトルを解析し、アモルファス状態の構造に関して検討した。

【実験】 CBPのクロロホルム溶液 ( $5.6 \times 10^{-3}$  mol/L)、結晶粉末、薄膜について、632.8 nm励起でラマンスペクトルを測定した。薄膜は、BaF<sub>2</sub>基板上に50 nmの厚さで真空蒸着法によって作製した。蒸着速度は0.01~0.03 nm/sと0.08~0.13 nm/sの二種類の薄膜を作製した。CBPのクロロホルム溶液からスピコート法により薄膜を作製した。Gaussian03プログラムを使用して、DFT (B3LYP / 6-31G\*\*レベル)で、安定構造、基準振動、ラマン強度を計算した。安定構造における、カルバゾール基とベンゼン環のCN単結合回りの二面角 ( $\theta_{CN}$ ) とビフェニル骨格のCC単結合回りの二面角 ( $\theta_{CC}$ ) を求めた後、これらの二面角を変化させた時のラマンスペクトルも計算した。

【結果・考察】 CBPのクロロホルム溶液のラマンスペクトルを図2に示した。DFT計算では、らせん型と交互型の二種類の安定構造が得られ、エネルギーはほぼ同じであった。らせん型と交互型はD<sub>2</sub>対称を持ち、内部回転角は、らせん型で $\theta_{CN} = 54.5^\circ$ ,  $\theta_{CC} = 37.2^\circ$ ,  $\theta_{CN} = 54.5^\circ$ , 交互型で $\theta_{CN} = 53.7^\circ$ ,  $\theta_{CC} = 36.7^\circ$ ,  $\theta_{CN} = 53.7^\circ$ であった。図2に交互型の計算スペクトルを示した。実測と計算スペクトルは比較的良い一致を示しているが、らせん型と交互型の構造に特有な構造マーカを見出すことはできなかった。溶液ではらせん型と交互型が混在していると考えられる。基準振動の計算結果から、1366 cm<sup>-1</sup>付近のバンドはCN伸縮とCC伸縮の混成モード (振動位

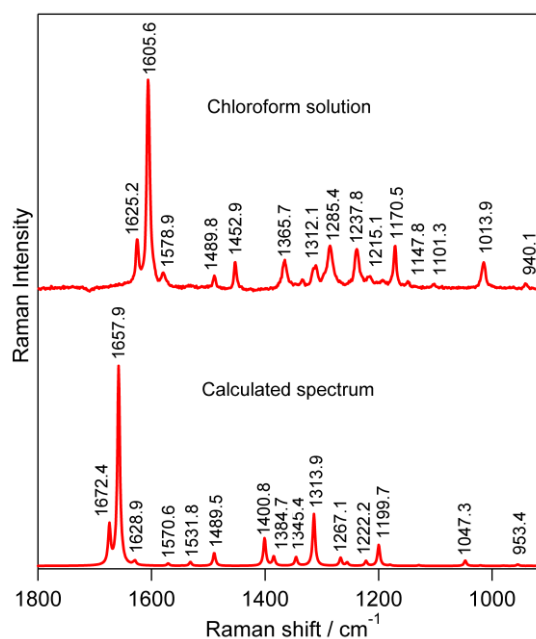


図2 CBP の実測と計算ラマンスペクトル

相パターン, +++) で,  $1285\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドはCC伸縮とCN伸縮の混成モード (振動位相パターン, +++) に帰属される. 以後, このバンドをCC伸縮とよぶ.

図3にクロロホルム溶液, スピンコートフィルム, 蒸着薄膜 (蒸着速度,  $0.08\sim 0.13\text{ nm/s}$ ), 蒸着薄膜 (蒸着速度,  $0.01\sim 0.03\text{ nm/s}$ ), 結晶粉末のラマンスペクトル ( $1400\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ) を示した.  $1285\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドのピーク波数は, 薄膜の作製方法にもっとも大きく依存することが分かった. CBPの結晶構造が報告されており [1], 結晶では  $\theta_{\text{CN}} = 46^\circ$ ,  $\theta_{\text{CC}} = 0.2^\circ$  である. 結晶のCC伸縮バンド波数  $1281.4\text{ cm}^{-1}$  は, 観測された波数のなかではもっとも低く.  $\theta_{\text{CC}}$ が大きくなると高波数にシフトすると予測される.

CC伸縮波数の  $\theta_{\text{CN}}$ と  $\theta_{\text{CC}}$ 依存性を検討するために, らせん型と交互型に関して様々な内部回転角の構造に対して, CC伸縮の波数を計算した. 図4に, 交互型に関して,  $\theta_{\text{CN}} = 30, 40, 53.7, 70^\circ$  で, CC伸縮振動の波数の  $\theta_{\text{CC}}$ 依存性を示した. なお,  $\theta_{\text{CC}} = 0^\circ$ ,  $\theta_{\text{CN}} = 53.7^\circ$  での計算値と結晶での実測値が一致するように計算値をスケールした.  $\theta_{\text{CN}}$ が大きくなるにつれて, CC伸縮波数は少し低波数シフトするが,  $\theta_{\text{CC}}$ が大きくなるにつれて, CC伸縮波数は高波数シフトする. 計算値を以下の式で近似した.

$$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = (a\theta_{\text{CN}}^2 + b\theta_{\text{CN}} + c)\theta_{\text{CC}} + d\theta_{\text{CN}} + e$$

ここで  $a = 2 \times 10^{-5}$ ,  $b = -0.8 \times 10^{-3}$ ,  $c = 0.3023$ ,  $d = -0.1671$ ,  $e = 1289.7$  である. らせん型では,  $\theta_{\text{CC}} = 0^\circ$ ,  $\theta_{\text{CN}} = 54.5^\circ$  での計算値と結晶での実測値が一致するようにスケールし,  $a = 2 \times 10^{-5}$ ,  $b = -1.6 \times 10^{-3}$ ,  $c = 0.3272$ ,  $d = -0.1598$ ,  $e = 1289.0$  を得た.

スピんキャスト法と蒸着法で作製したアモルファス薄膜では, バンドの半値全幅は  $16.7, 18.5, 14.8\text{ cm}^{-1}$  であり, 結晶と比べて, 広い. アモルファス状態では固体構造の乱れがあり, それに伴いCBP分子の  $\theta_{\text{CN}}$ と  $\theta_{\text{CC}}$ が結晶の値から少し変化して, その結果, 様々なCC伸縮波数をもつことになる. 観測されたバンドはそれらの和となるので, バンド幅が広がる. 例えば,  $\theta_{\text{CN}} = 46^\circ$  (結晶の値) とすると, 蒸着アモルファス膜で, ピーク波数  $1287.7\text{ cm}^{-1}$  は  $\theta_{\text{CC}} = 19^\circ$  に相当し, 同様に  $1285.5\text{ cm}^{-1}$  は  $\theta_{\text{CC}} = 11^\circ$  に相当する. アモルファス薄膜のラマンバンド波形を精密に測定することにより, アモルファス構造に関する知見を得ることができる.

[1] P. J. Low et al, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2304-2315 (2005).

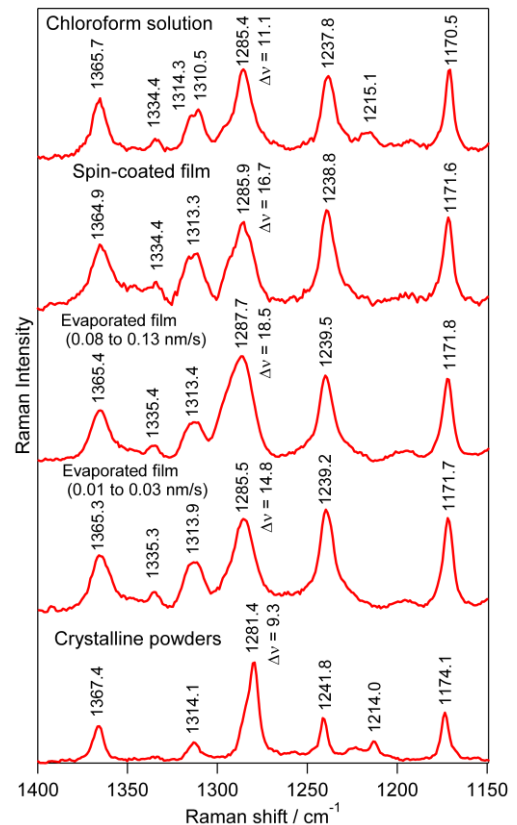


図3 ラマンスペクトル

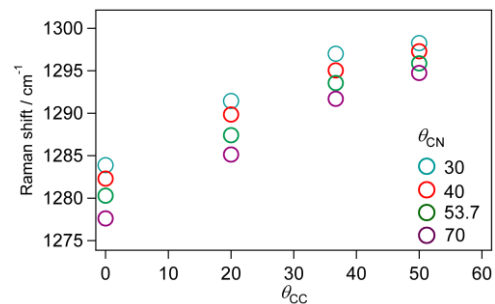


図4 CC伸縮波数と  $\theta_{\text{CC}}$ ,  $\theta_{\text{CN}}$  の関係



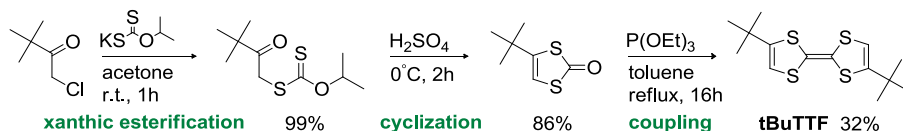
## 1P039

## 有機半導体分子の *tert*-ブチル置換における有機電界効果トランジスタの安定化 (東工大院理工) ○東野 寿樹, 川本 正, 森 健彦

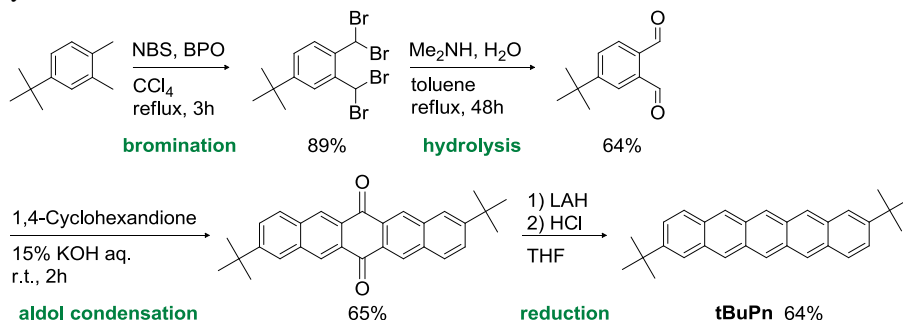
【序】 近年、有機材料のもつ軽量、柔軟、低コスト生産可能などの産業的利点から、様々な有機電子デバイスの研究開発が活発に行われている。有機電子デバイスの中心となる有機電界効果トランジスタ(OFET: Organic Field-Effect Transistor)は、研究段階から開発段階へ移行しつつあるが、依然として課題も多くその一つに大気安定性の問題が挙げられる。当研究室では HMTTF, DBTTF を *tert*-ブチル置換することでしきい値電圧が 0 V に近くなり、OFET の安定性が顕微に改善されることを報告してきた<sup>(1)</sup>。このような置換基効果の機構については詳しく解明されておらず、他の骨格への適応についても検討する必要がある。本研究では、これまで報告してきた誘導体の基本骨格となる無置換 TTF と、高いキャリア移動度を示すペンタセンのそれぞれの分子末端に *tert*-ブチル基を導入した誘導体を合成し、FET 特性の評価を行った。

【実験】 *tert*-ブチル置換したテトラチアフルバレン(tBuTTF)は 1-クロロピナコリンを出発物質として 3 段階で合成した(Scheme 1)<sup>(1, 2)</sup>。tBuTTF は *E* 体と *Z* 体の混合物で得られたため、再結晶を繰り返すことで *E* 体のみを単離し、X 線結晶構造解析によって構造を確認した。サイクリックボルタンメトリー(CV)測定で HOMO 準位を見積もり、薄膜および単結晶トランジスタを作製し FET 特性を評価した。一方、*tert*-ブチル置換したペンタセン(tBuPn)は *tert*-ブチルキシレンを出発物質として 4 段階で合成した(Scheme 2)<sup>(3, 4)</sup>。tBuPn の前駆体に対して再結晶を繰り返すことで異性体を単離し、示差熱-熱重量測定(TG-DTA)による融点の変化で単離を確認した。tBuPn を昇華精製した後、真空蒸着法で薄膜トランジスタを作製し FET 特性を評価した。

Scheme 1. Synthesis of tBuTTF.



Scheme 2. Synthesis of tBuPn.



【結果と考察】 CV 測定の結果、tBuTTF の HOMO 準位は -4.68 eV と見積もられた。無置換 TTF (-4.75 eV) と比べてドナー性が向上し、低電圧で駆動する良好なデバイスになり得ると期待されたが、蒸着膜、塗布膜および単結晶のトランジスタは FET 特性を示さなかった。薄膜トランジスタの AFM 観察により、グレイン境界の大きい起伏の荒い薄膜が確認され、グレイン間のキャリア伝導の阻害が示唆された(Figure 1)。X 線結晶構造解析の結果、tBuTTF は空間群  $P2_1/n$  に属し、結晶学的に 1/2 分子が独立要素となり単位格子に 2 分子が内在していることが判明した(Figure 2)。

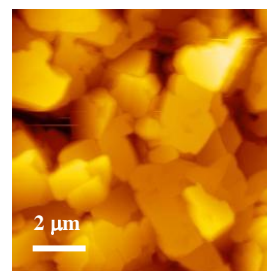


Figure 1. AFM image of the tBuTTF film.

結晶構造をみると、軌道が相互作用しないほどに分子が長軸方向にスリップスタックしており、分子間のキャリア伝導パスが形成されず単結晶トランジスタが駆動しなかったと推定される。

次に tBuPn の前駆体キノンの TG-DTA 測定結果を Figure 3 に示す。融点に相当する TGA 曲線の吸熱ピークが再結晶の前後で 260°C から 290°C にシフトしたことから異性体の単離ができたものと思われる。真空蒸着法により作製した薄膜トランジスタは、基板温度 ( $T_{\text{sub}}$ ) の上昇に伴いキャリア移動度の増加がみられた (Table 1)。  $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$  における FET 特性を Figure 4 に示す。AFM 観察により基板温度の上昇に伴うグレインサイズの増大が確認され、これに起因するグレイン境界の減少がキャリア移動度の上昇に寄与していると考えられ、先行研究の結果と一致した<sup>(5)</sup>。しかし、無置換ペンタセンと比較して、しきい値電圧 ( $V_{\text{th}}$ ) の改善や長期安定性の向上はみられず、ペンタセン骨格には *tert*-ブチル置換による安定化あまり有効でなかった。*tert*-ブチル基の結晶構造への寄与を検討するため、tBuPn の X 線結晶構造解析を進めている。

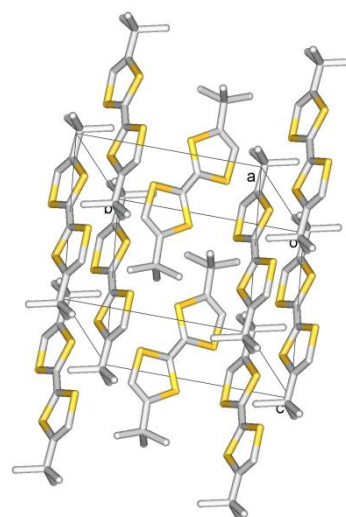


Figure 2. Single-crystal X-ray structure for tBuTTF.

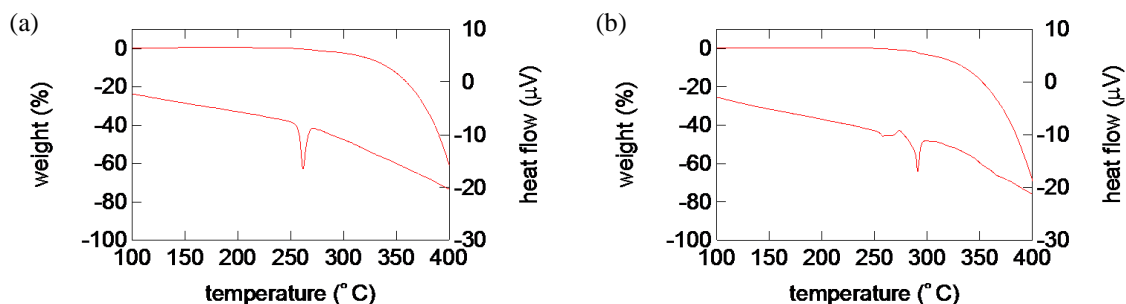


Figure 3. TG-DTA curves of the precursor quinone, (a) crude and (b) after 5 time recrystallization.

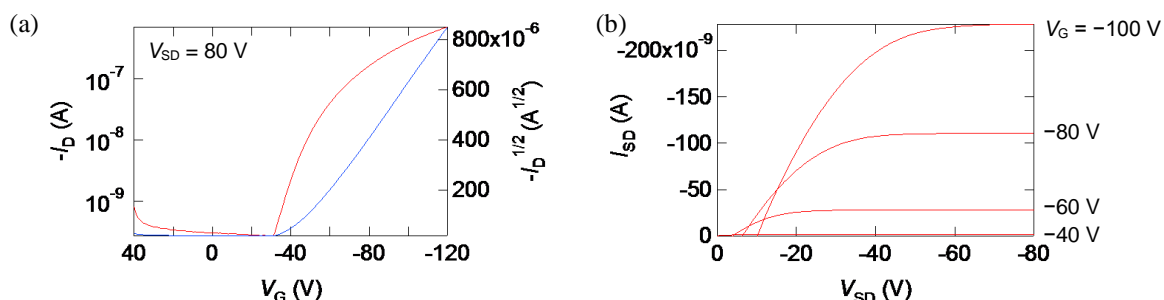


Figure 4. FET characteristics for a tBuPn based device fabricated at  $T_{\text{sub}} = 60^\circ\text{C}$ .

Table 1. FET characteristics of OFETs using tBuPn films prepared at different  $T_{\text{sub}}$ .

$T_{\text{sub}} (^\circ\text{C})$	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$V_{\text{th}}$ (V)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$
r.t.	$2.5 \times 10^{-4}$	36	$1.5 \times 10^3$
40	$2.9 \times 10^{-4}$	-22	$1.2 \times 10^3$
60	$2.8 \times 10^{-3}$	-44	$2.7 \times 10^3$

【参考文献】 (1) M. Kanno *et al. J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 6548. (2) A. Alberola *et al. Synth. Met.*, **2010**, *160*, 1797. (3) T. Okamoto *et al. Synth. Met.*, **2010**, *160*, 2447. (4) N. Vets *et al. Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 7287. (5) Y. Kunugi *et al. ECS Transactions*, **2008**, *16*, 273.

## 1P040

短い水素結合をもつメチルキノリン-クロロニトロ安息香酸系化合物の結晶構造  
(岡山大院・自然科学) 後藤 和馬, 近藤 崇弘, ○石田 祐之

【序】有機酸とアミン(あるいはピリジン)類塩基との間には強いO...N水素結合が形成される。結晶中においては、この水素結合内のH原子は、酸および塩基の分子構造や $pK_a$ の組み合わせ、結晶中の相対配置に依存して、通常OあるいはN側に存在するが、ある条件を満たすとO...N距離が非常に短く、H原子はO側とN側の両方を占める無秩序状態(double well potential)、あるいはOとNの中央に位置するような(single well potential)、いわゆるcritical point を生じると期待される。これらの状態は水素結合系のH原子の動的状態を調べる上で非常に興味深い。Habebらは2-クロロ-4-ニトロ安息香酸とアミンからなる系で、 $^{35}\text{Cl}$  NQRの周波数とIRスペクトルを測定し、3,5-dimethylpyridine化合物がcritical point状態にあると報告しているが<sup>1,3)</sup>、その結晶構造は明らかにされていない。以前我々はcritical pointは3,5-dimethylpyridineよりも弱い塩基において生じると予測し、キノリン-クロロニトロ安息香酸系のX線結晶構造解析を行ったところ、3-chloro-2-nitro-, 4-chloro-2-nitro-, 4-chloro-3-nitro-, 5-chloro-2-nitrobenzoic acidの系で、非常に短い水素結合とH原子の無秩序状態を見出した<sup>4,5)</sup>。今回、quinoline ( $pK_a = 4.90$ ) よりも塩基性の強い4-methylquinoline ( $pK_a = 5.66$ ) と6-methylquinoline ( $pK_a = 5.20$ ) のクロロニトロ安息香酸系における10種の化合物を取り上げ、単結晶X線構造解析を行った。

【実験】単結晶X線回折実験には理学RAPIDIIを用い、回折データは185-190 Kで取得した。試料はメチルキノリンとクロロニトロ安息香酸のモル比1 : 1アセトニトリル溶液より、溶媒を蒸発させることにより得た。

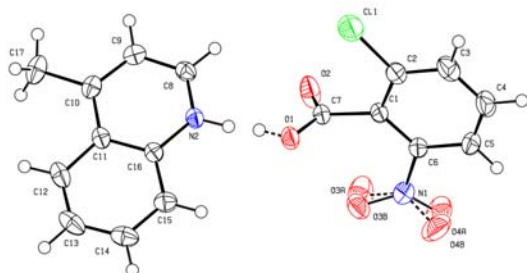
【結果・考察】回折実験より得られた各化合物の空間群、O...N距離、格子定数等を以下に示す。

- |       |   |            |                    |
|-------|---|------------|--------------------|
| (I)   | 4-methylquinoline - 2-chloro-4-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.5652(14) Å |
|       | $a$ 8.6975(4), $b$ 9.2527(4), $c$ 10.1865(5) Å,   |            |                    |
|       | $\alpha$ 72.748(2), $\beta$ 86.428(2), $\gamma$ 74.573(2)°, $V$ 754.55(6) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2  |            |                    |
| (II)  | 4-methylquinoline - 2-chloro-5-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.558(3) Å   |
|       | $a$ 7.6353(4), $b$ 9.3827(6), $c$ 11.3756(7) Å,   |            |                    |
|       | $\alpha$ 91.453(3), $\beta$ 95.204(3), $\gamma$ 107.773(3)°, $V$ 771.64(8) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2 |            |                    |
| (III) | 4-methylquinoline - 2-chloro-6-nitrobenzoic acid  | $P2_1/c$ , | O...N 2.5482(13) Å |
|       | $a$ 6.6401(3), $b$ 23.2126(5), $c$ 10.3386(3) Å,  |            |                    |
|       | $\beta$ 99.393(2)°, $V$ 1572.16(9) Å <sup>3</sup> , $Z$ 4   |            |                    |
| (IV)  | 4-methylquinoline - 3-chloro-2-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.5364(13) Å |
|       | $a$ 7.5234(10), $b$ 7.8017(11), $c$ 13.6341(17) Å,  |            |                    |
|       | $\alpha$ 80.934(4), $\beta$ 80.227(3), $\gamma$ 89.150(4)°, $V$ 778.73(18) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2 |            |                    |
| (V)   | 4-methylquinoline - 4-chloro-2-nitrobenzoic acid  | $P-1$ ,    | O...N 2.5568(14) Å |
|       | $a$ 7.6858(3), $b$ 8.3616(3), $c$ 13.5746(5) Å,   |            |                    |
|       | $\alpha$ 82.549(1), $\beta$ 80.893(1), $\gamma$ 65.093(1)°, $V$ 779.33(5) Å <sup>3</sup> , $Z$ 2  |            |                    |
| (VI)  | 4-methylquinoline - 5-chloro-2-nitrobenzoic acid  | $C2/c$ ,   | O...N 2.5252(11) Å |
|       | $a$ 16.2625(10), $b$ 7.5099(4), $c$ 25.3105(15) Å,  |            |                    |
|       | $\beta$ 99.409(2)°, $V$ 3049.6(3) Å <sup>3</sup> , $Z$ 8  |            |                    |
| (VII) | 6-methylquinoline - 2-chloro-4-nitrobenzoic acid  | $P2_1/c$ , | O...N 2.5451(12) Å |
|       | $a$ 9.5055(2), $b$ 8.3019(4), $c$ 19.5865(4) Å,   |            |                    |
|       | $\beta$ 95.721(1)°, $V$ 1537.95(9) Å <sup>3</sup> , $Z$ 4   |            |                    |

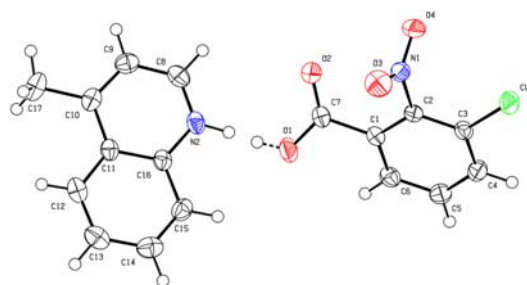
- (VIII) 6-methylquinoline – 2-chloro-5-nitrobenzoic acid  $P-1$ ,  $O\dots N$  2.6568(13) Å  
 $a$  6.8693(3),  $b$  7.6482(4),  $c$  15.1195(4) Å,  
 $\alpha$  78.218(3),  $\beta$  81.192(2),  $\gamma$  77.754(3)°,  $V$  754.89(6) Å<sup>3</sup>,  $Z$  2
- (IX) 6-methylquinoline – 3-chloro-2-nitrobenzoic acid  $P2_12_12_1$ ,  $O\dots N$  2.5640(12) Å  
 $a$  7.1156(4),  $b$  7.5854(4),  $c$  28.8599(14) Å,  $V$  1557.70(14) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4
- (X) 6-methylquinoline – 4-chloro-2-nitrobenzoic acid  $Cc$ ,  $O\dots N$  2.5146(15) Å  
 $a$  7.4271(6),  $b$  14.4348(6),  $c$  16.2208(7) Å,  
 $\beta$  113.203(3)°,  $V$  1598.35(16) Å<sup>3</sup>,  $Z$  4

構造解析の結果、いずれの化合物でもキノリンクロロニトロ安息香酸系と同様に、酸-塩基間に  $O\dots N$  距離が 2.5-2.6 Å 程度の短い水素結合が見出され、化合物 (III), (IV), (VII), (IX), (X) では水素結合中の H 原子が無秩序状態にあることが分かった (分子構造を以下に示す)。

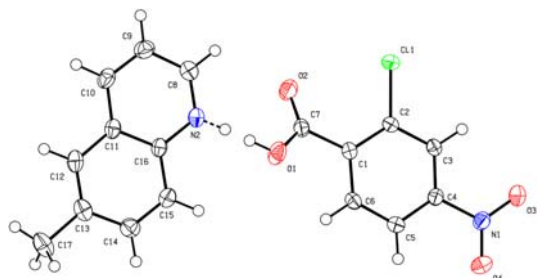
(III)



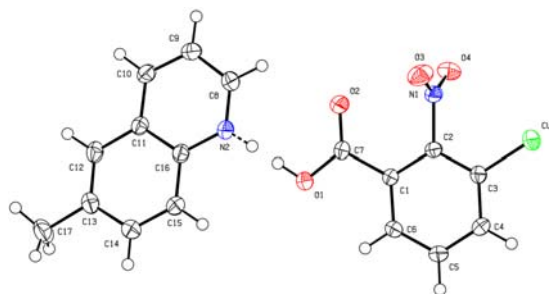
(IV)



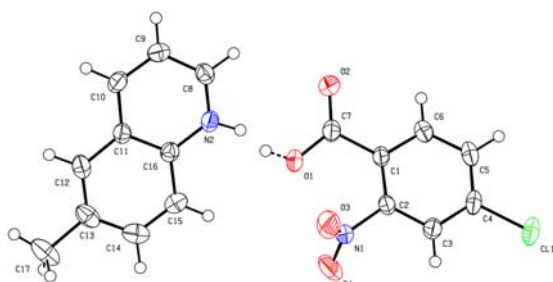
(VII)



(IX)



(X)



$O$  側と  $N$  側の占有率は、(III) 0.36(3):0.64(3), (IV) 0.45(3):0.55(3), (VII) 0.65(3):0.35(3), (IX) 0.60(3):0.40(3), (X) 0.49(4):0.51(4) と求められた。

(I), (V), (VI) では H 原子は  $N$  側に、(II), (VIII) では  $O$  側に見出された。キノリン-およびメチルキノリン-クロロニトロ安息香酸系のいずれの系においても、酸と塩基の相対位置においてカルボニル  $C7=O2$  の方向が  $C15$  ではなく  $C8$  に向いている構造となる化合物のみに、H 原子の無秩序化が見出された。

- 1) J. Kalenik *et al.*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85**, 3187-3193 (1989).
- 2) M.M. Habeeb & M.K. Awad, *Magn. Reson. Chem.*, **33**, 476-480 (1995).
- 3) M.K. Awad & M.M. Habeeb, *J. Mol. Struct.*, **378**, 103-110 (1996).
- 4) 後藤、石田 第2回分子科学討論会 2008, 福岡.
- 5) K. Gotoh & H. Ishida, *Acta Cryst. C* **65**, o534-o538 (2009).

## パルミチン酸カリウム塩の全自由度を含む分子動力学計算

(所属なし) ○石岡 努

【序】パルミチン酸カリウム塩は室温から 6 4 3 K までに 8 個の相転移点を持つことが 99%以上の純度を持つ試料に対する熱研究により明らかとされているが<sup>1</sup>、その高次構造の検討は純度の低い試料についてしか行われておらず、相転移点の数や転移温度も上記の熱研究のものと一致していない<sup>2</sup>。一般に金属石鹸では単結晶の作製が極めて困難で最新の X 線研究 (ab initio) が待たれている。本研究では高次構造を最低温相の三斜晶 B 型結晶<sup>3</sup>に固定し、主に分子鎖の配向、運動性を 3 0 0, 4 0 0, 5 0 0 K について分子動力学計算を行い検討をした。

### 【分子動力学計算】

本計算では結晶中の分子の並進、回転、振動の全自由度を扱った<sup>4</sup>。原子  $i$  に働く分子内、分子間力を考慮した。分子内力は振動の内部座標を B 行列を用いることにより求め、分子間力はバッキングムタイプのファンデアワールス力およびクーロン力を求めた。分子間、分子内力の和より分子に働く力の和を得、位置と速度の初期値を与えることによりニュートンの式を 0.244fs ごとに modified Verlet アルゴリズムにより逐次解いた。計算は京大化研 Facom M380Q および富山大 IBM RS/6000-580 コンピューターにより行った。得られた系内の全ての原子の時間軌跡の和より求めた  $x, y, z$  方向の双極子モーメントを 8psec の時間に対してフーリエ変換することにより赤外スペクトルの各成分を得た。

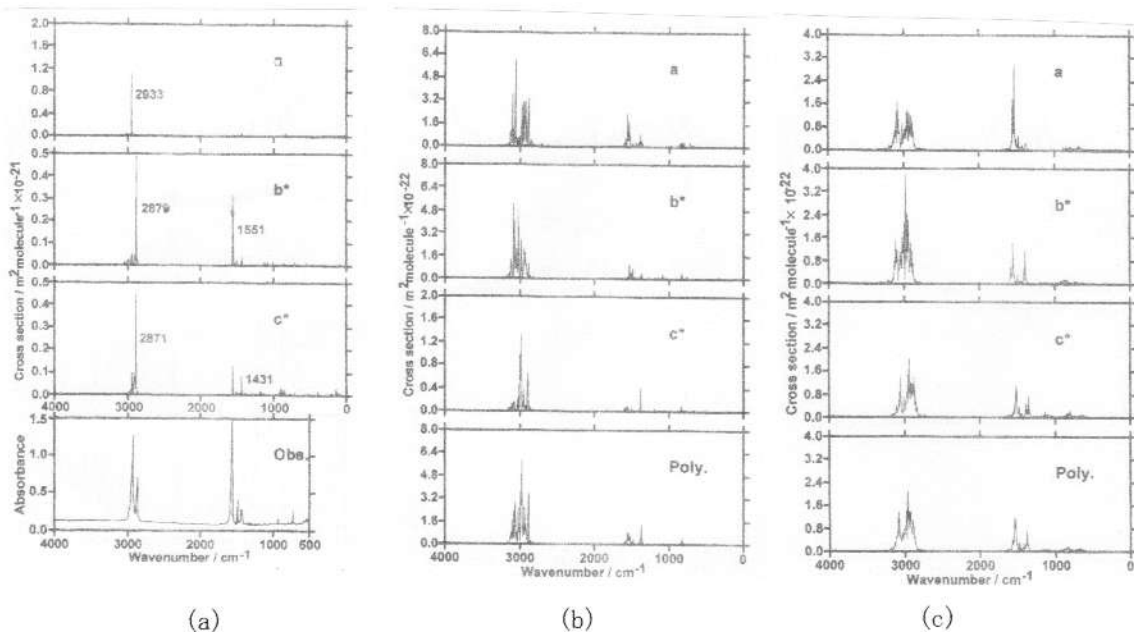


図 1. シミュレートされたパルミチン酸カリウム塩の赤外スペクトル (a) 300K, (b) 400K, (c) 500K.



図 1(a)に 300Kにおける 0–4000 $\text{cm}^{-1}$ 領域での偏光シミュレーションスペクトルと実測スペクトルを示す。上から a 偏光、b\*偏光、c\*偏光、実測値に対応する。a 偏光では分子鎖軸、分子面に垂直な遷移双極子モーメントをもつメチレン基の逆対称伸縮振動が 2933 $\text{cm}^{-1}$ に認められる。b\*偏光では分子鎖に垂直で分子面に平行なメチレン基の対称伸縮振動が 2879 $\text{cm}^{-1}$ に、そしてカルボキシレート基の逆対称伸縮振動が 1551 $\text{cm}^{-1}$ に現れた。また、c\*偏光では分子鎖軸に平行なメチル基の対称伸縮振動が 2871 $\text{cm}^{-1}$ に、カルボキレート基の対称伸縮が 1431 $\text{cm}^{-1}$ に認められる。一番下に示した実測スペクトルともよく一致し、結晶構造と矛盾無くシミュレートされ、本計算で用いたポテンシャルは妥当であるといえる。700–1400 $\text{cm}^{-1}$ 領域はアルキル鎖のコンホメーション変化に敏感なメチレンプログレッション領域であり、a 偏光ではメチレン基の横ゆれが 716–1043 $\text{cm}^{-1}$ に認められる。c\*偏光ではメチレン基の縦ゆれ 1181–1410  $\text{cm}^{-1}$ に、メチル基の横ゆれが 917 $\text{cm}^{-1}$ に現れた。実測と計算の振動数はよく一致したが強度については改善の余地がある。図 1(b)は 400K (相 II) における 0–4000 $\text{cm}^{-1}$ 領域での計算スペクトルである。300K に比べ C–H 伸縮領域でバンドの分裂が生じる。これはメチレン鎖のコンホメーションの乱れを示している。またカルボキシレート基の逆対称伸縮振動が a, b\*, c\*偏光で見られ、カルボキシレート基の配向の乱れが起こっていることが判る。700–1400 $\text{cm}^{-1}$ のプログレッション領域は 300K と比べて強度が 1/20 に弱くなっている。これは分子鎖の配向の乱れから遷移双極子モーメントが打ち消しあうためと考えられる。また、実測スペクトルのバンドは、相 II に転移するとアルキル鎖の部分融解からメチレン基の配向の乱れが起こるためプログレッション領域のバンドのピーク高が低く、ブロードになるという結果に一致する。次に 500K (相 V) におけるシミュレーションスペクトルを図 1(c)に示す。アルキル鎖部分、カルボキシレート基部分のバンドが各偏光に現れ、構造がアイソトロピックに近いことが判る。700–1400 $\text{cm}^{-1}$ 領域を拡大するとピーク高は 400K と比べて約 1/2.5、300K と比べて約 1/50 になっており、1400 $\text{cm}^{-1}$ 付近のメチレン縦ゆれ以外は明確に帰属できなかった。

偏光スペクトルの温度変化のほかにアルキル鎖の ab 面に対する傾きを表すティルト角、コーオペレイティブティルト角等を求めた。

【謝辞】赤外スペクトルのシミュレーションに御助力頂きました元京大化研 林宗市先生に厚く感謝いたします。

【文献】 1. A. Cingolani, G. Spinolo, M. Sanesi, and P. Franzosini, *Z. Naturforsch. A*35, 757 (1980). 2. B. Gallot and A. Skoulios, *Kolloid-Z. Polym.* 209, 164 (1966). 3. P. B. Gallot and A. Skoulios, *Kolloid Z. Z. Polym.* 210, 143 (1966). 4. T. Ishioka, S. Murotani, I. Kanesaka, and S. Hayashi, *J. Chem. Phys.*, 103, 1999 (1995).

## 1P042

中心金属の異なる $M(\text{dmit})_2$ の構造に関する分子軌道法を用いた検討  
(阪大院理) ○伊藤章, 木下啓二, 川上貴資, 北河康隆,  
山中秀介, 奥村光隆

【序】  $M(\text{dmit})_2$  錯体 ( $M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ,  $\text{dmit} = 1,3\text{-dithiol-2-thiole-4,5-dithiolate}$ ) (図1) は p 軌道と d 軌道が強く相関した系であり、超伝導、スピンプラストラレーションや電荷分離状態などの特異な物性が観察される系として注目されてきた。この  $M(\text{dmit})_2$  錯体は結晶化する際、対カチオンからなる層と  $[M(\text{dmit})_2]^-$  からなる層の二層構造をとり、結晶中での  $[M(\text{dmit})_2]^-$  の構造や現れてくる性質が中心金属の違いによって変化することが X 線構造解析によって明らかにされている。これに関してはモノマーの HOMO 由来の軌道と LUMO 由来の軌道が二量体化によって交差するということが示唆されており、この軌道の交差が  $[M(\text{dmit})_2]^-$  の構造や特異な物性に関連していると考えられる。今講演ではこの中心金属による構造の変化に着目し、分子軌道計算により各二量体の構造最適化、振動数解析を行った。この結果より中心金属および配位子部分の変化が分子軌道に与える影響を考察した。

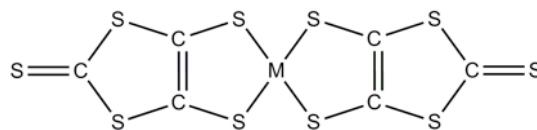


図1:  $M(\text{dmit})_2$  ( $M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ )

【モデルと計算の詳細】 今回は  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{dmit})_2$  の各二量体アニオンに対して構造最適化を行った。計算手法としては密度汎関数法を用い、汎関数としては開殻系に UB3LYP、閉殻系には RB3LYP を用いた。基底は金属原子( $\text{Ni}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$ )には LANL2DZ、配位子には 6-31+G\*を採用した。また、それぞれ得られた停留点で振動数解析を行い、そこが極小点であることを確認した。全ての計算において Gaussian09 を用いた。

【結果と考察】 ダイマーの構造最適化計算を実行し得られた極小点での構造 (図2) を比較する。モノマー間距離は  $M=\text{Ni}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$  の順番で長くなった。これは X 線構造解析によって判明した二量体化の傾向と合致している。中心金属が  $\text{Ni}$  の場合、2つのモノマーがずれるような構造(図2,a)をとっているが、中心金属が  $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$  の場合はモノマー同士が重なるような構造(図2,b)である。また分子軌道を見てみると  $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$  の場合は二量体化による軌道の交差 (図3) が現れるが、 $\text{Ni}$  についてはこれが現れなかった。このことから軌道の交差が  $M(\text{dmit})_2$  錯体の構造に大きな影響を与えていることがわかる。当日は最適化構造での  $M(\text{dmit})_2$  の電子構造を用いて、中心金属による構造の変化の要因についてより詳細な議論を行う。

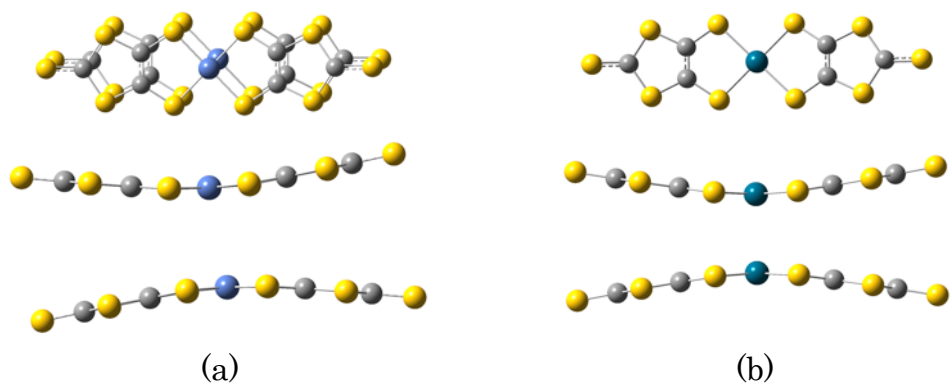


図 2：構造最適化計算後の構造 (a)  $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$  (b)  $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{2-}$

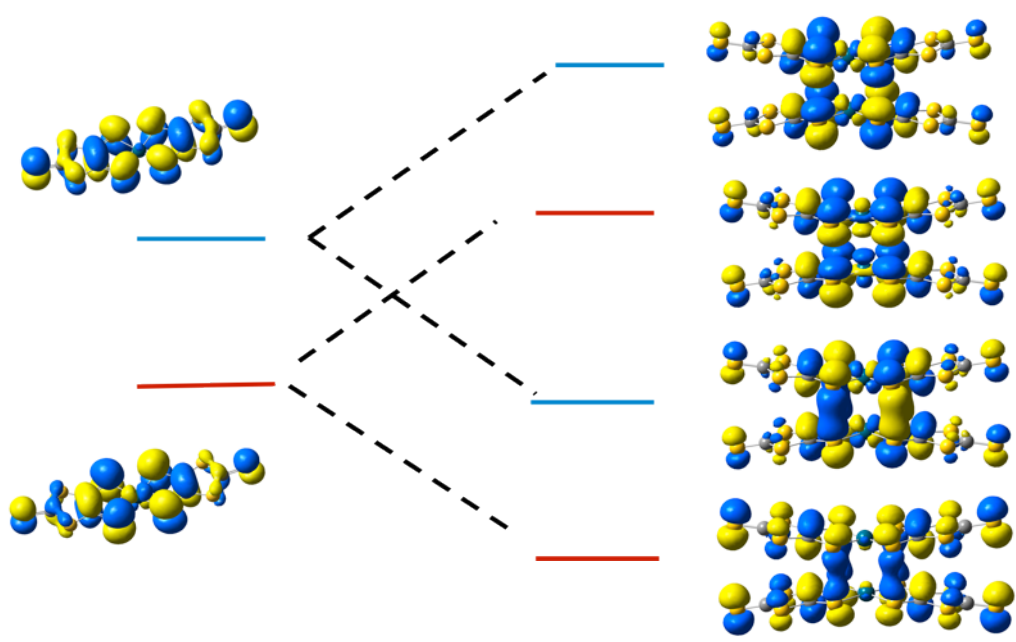


図 3： $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^{2-}$  の分子軌道と軌道の交差

また山本らにより、分光学的な実験での解析がなされている。[1]  
 これらの実験においては特に  $\text{M}(\text{dmit})_2$  分子内の炭素二重結合に注目して解析が行われている。これはこの結合が HOMO、LUMO において大きな電子密度を持っており、電子状態に敏感であると考えられるからである。この結合が関連する振動モードは四つ存在し  $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$  付近に現われてくる。これと比較するため振動数解析計算を行いその得られた波数より電荷の状態や結合距離（特に分子内の C=C 二重結合）に関して解析した。この結果、実験より観測されたモノマー内の相互作用、あるいはモノマー間の相互作用に関連する四つのモードが出現した。

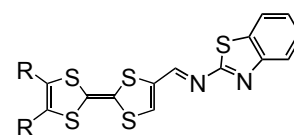
[参考文献]

[1] T. Yamamoto, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 80, 074717 (2011)

## イミンスペーサーを有する TTF-ベンゾチアゾール複合機能性分子の開発

(大阪府立大院理) ○山本真也、藤本千晶、林定快、辻本啓次郎、藤原秀紀

【序】ドナー分子であるテトラチアフルバレン (TTF) と、蛍光性を有するベンゾチアゾール (BTA) を組み合わせた複合分子では、光励起時に TTF から BTA 部位への分子内電子移動により電荷分離状態が形成され、光誘起伝導性や光電変換機能性の発現が期待される。また、BTA 部位は窒素原子や硫黄原子を介した磁性遷移金属への配位を通じた強い磁氣的相互作用を有する磁性伝導体の開発も期待できる。



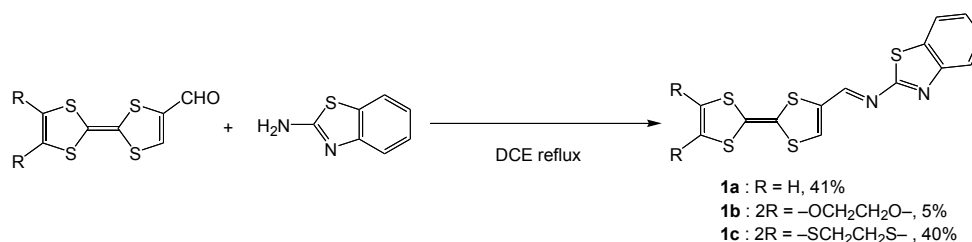
1a: R = H  
 1b: 2R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-  
 1c: 2R = -SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S-

図1 1a-c の分子構造

当研究室では、これまでエチレンなど様々なスペーサーを導入した TTF 複合分子について報告を行ってきた。今回、新たなスペーサーとして磁性遷移金属への配位可能な窒素原子を有するイミンスペーサーを導入した複合分子 (1a-c) の合成を行い、それらの結晶構造や各種物性について発表する。

## 【結果と考察】

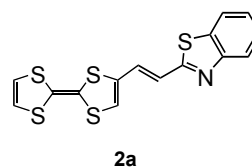
分子 1a-c の合成は次のスキームに従って行った。ホルミル基を有する各種 TTF 誘導体と 2-アミノベンゾチアゾールとを DCE 還流下、脱水縮合させることにより 1a-c をそれぞれ 42%、5%、40%の収率で得た。



サイクリックボルタンメトリー(CV)法により、合成した分子 1a-c の電気化学的性質を測定した。表 1 には 1a、エチレンスペーサーを導入した 2a、および TTF の測定結果をまとめて示す。イミンスペーサーを導入した 1a とエチレンスペーサーを導入した分子 2a を比較したところ、1a の電子供与性が若干低下していることがわかった。

表 1 酸化還元電位

	$E_1 / V$	$E_2 / V$	$E_2 - E_1 / V$
1a	+0.52	+0.91	0.38
2a	+0.48	+0.85	0.37
TTF	+0.41	+0.80	0.39



V vs. Ag / AgCl, 25 °C, benzonitrile, 0.1 M TBA · ClO<sub>4</sub>, Scan rate 50 mV / s

**1a-c** の  $10^{-5}$  M DMSO 溶液の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。図 2 には **1a** とエチレンスペーサーを導入した **2a** の測定結果を示す。図に示すように、イミンスペーサーを用いた **1a** の方が **2a** よりも電荷移動吸収帯が 60 nm 程度長波長化していることがわかった。これは **1a** の方が HOMO と LUMO のエネルギーギャップが小さくなったためであると考えられる。また、ベンゾチアゾール由来の 330 nm 付近の吸収帯の強度は **1a** の方が小さいことがわかった。

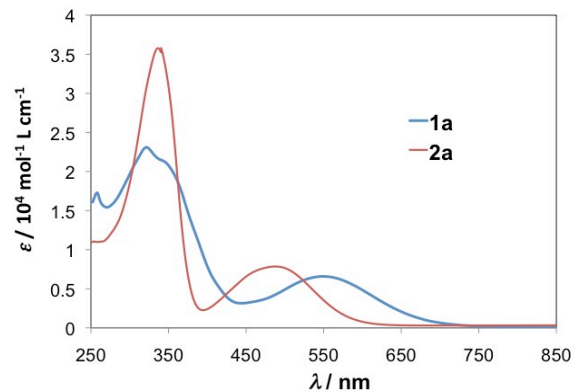


図 2 **1a**、**2a** の UV-Vis 吸収スペクトル

次に、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / Hexane からの再結晶により得られた **1a** の単結晶 X 線構造解析結果を図 3 に示す。結晶中において 2 分子 A、B が結晶学的に独立して存在し、その 2 分子が b 軸方向で二量化している。一方、c 軸方向ではその 2 分子が A-B-A-B と分子横方向に Head-to-head 型に一次的に配列している。c 軸方向の硫黄間距離は最も短いもので 3.46 Å であり、TTF 部位間の重なり積分を計算したところ、 $c_1 : 8.2 \times 10^{-3}$  と  $c_2 : 0.3 \times 10^{-3}$  という値が得られ、この方向において強く二量化した伝導パスが存在すると考えられる。

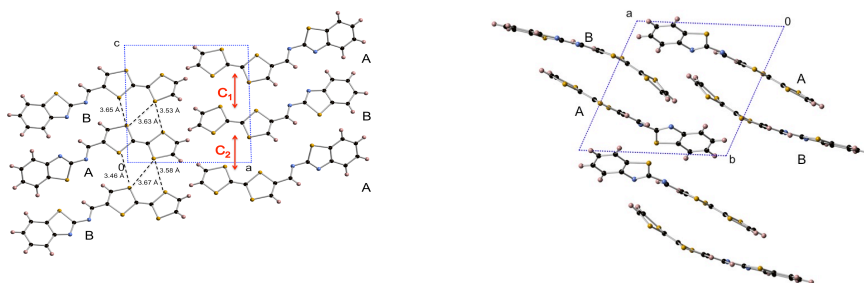


図 3 **1a** の結晶構造

$\text{CS}_2$  / Heptane からの再結晶により得られた **1b** の単結晶 X 線構造解析結果を図 4 に示す。分子 **1b** は c 軸方向に対し、Head-to-tail 型に重なりあっているため、有効な伝導パスは存在しないが、b 軸方向では TTF 部位と BTA 部位が分子横方向に分離積層している。この b 軸方向の硫黄間距離は最も短いもので 3.60 Å であり、EDO-TTF 部位間の重なり積分を計算したところ、 $b : 6.3 \times 10^{-3}$  という値が得られ、この方向において一次元の均一な伝導パスが形成されていると考えられる。

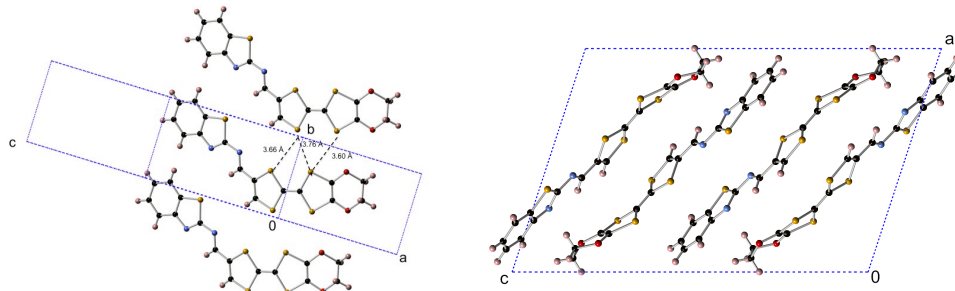


図 4 **1b** の結晶構造

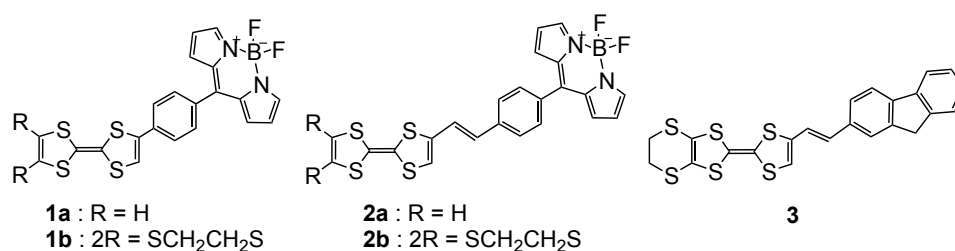
当日は **1a-b** の結晶状態における光電流の測定結果などについても詳しく述べる予定である。



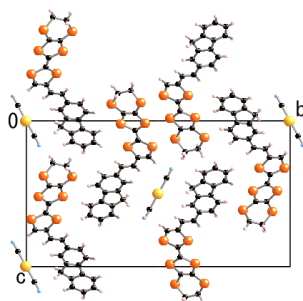
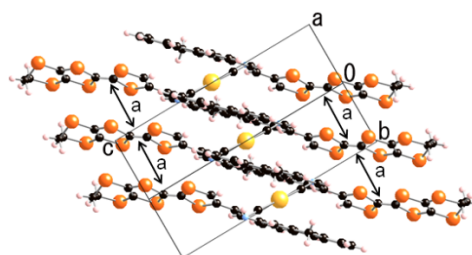
## TTF-BODIPY 複合分子を用いた外場応答型有機伝導体の開発

(大阪府立大院・理) ○辻本啓次郎・小笠原礼子・藤原秀紀

我々はこれまで TTF 誘導体に対して、光応答性部位として様々な蛍光分子を結合させた複合分子の開発を行ってきた<sup>[1]</sup>。これまでに可視領域に強い吸収極大を示す BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene) を有する TTF 誘導体 (**1-2**) や、比較的小さな  $\pi$  電子系を有するフルオレンを結合させた TTF 誘導体 **3** を合成しており、これらの薄膜試料や結晶試料において光電変換機能性や光誘起伝導性が発現することを既に報告してきた。今回はこれらの分子のカチオンラジカル塩が得られたので、それらの結晶構造と伝導性について報告する。

図 1. 分子 **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3** の構造[**3**<sub>2</sub>·Au(CN)<sub>2</sub>]

ドナー分子 **3** について、支持電解質に *n*-Bu<sub>4</sub>N·Au(CN)<sub>2</sub> を用い、クロロベンゼン / エタノール混合溶媒中で電解酸化を行ったところ、紫色板状結晶が得られた。この結晶について構造解析を行ったところ、図 2 に示すように分子 **3** と Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> の組成が 2 : 1 であり、ドナー分子が +0.5 の部分酸化状態を有するカチオンラジカル塩であることが明らかとなった。この結晶中では **a** 軸方向に沿って分子 **3** が head-to-head 様式で一次元の積層構造を形成しており、図 3 に示した TTF 部位の重なり積分値の計算結果からは **a** 軸方向に沿って一次元の均一な伝導パスが存在していることが分かった。

図 2. **a** 軸方向からの投影図図 3. TTF 部位の重なり積分値 ( $\times 10^{-3}$ ) **a** : 5.75

そこでこの単結晶について 4 端子法を用いて比抵抗の温度依存性の測定を行った。結果を図 4 に示す。室温 (289 K) での電気伝導度は約  $0.07 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり、室温より温度を下げると半導体的 ( $E_a = 0.073 \text{ eV}$ ) に比抵抗が上昇する挙動が見られ、200 K 付近において、その傾きに変化が見られた。すなわちこの結晶は、200 K 付近で半導体-半導体転移を示した。続いてこの測定で

用いたものとは別の結晶試料を用いて、5.0 Vの電圧印加のもとで2端子法（端子間距離:133 μm）により白色光を照射した際の光電流値の測定を行った。結果を図5に示す。白色光の on-off に応じて光電流の発生が観測され、伝導度は照射前の  $8.13 \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  から照射後の  $8.29 \times 10^{-2} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  へと増加しており、その変化量は  $1.6 \times 10^{-4} [\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]$  であった。これらの結果から、この  $3_2 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$  塩は光を照射していない基底状態でも比較的良好な伝導性を有しており、さらに光照射下では光電流の発生によってさらに伝導性が向上する塩であることがわかった

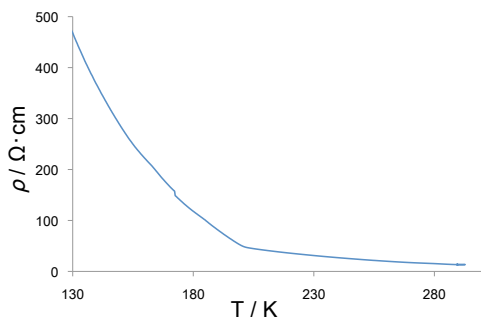


図 4.  $3_2 \cdot \text{Au}(\text{CN})_2$  塩の比抵抗の温度依存性

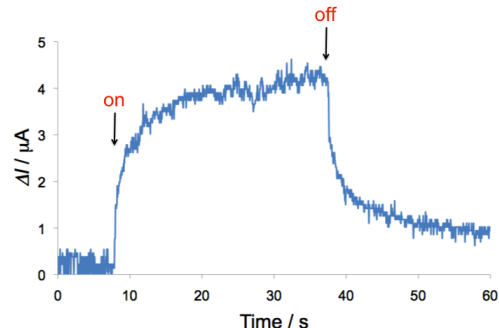


図 5. 光電流値測定 (印加電圧 : 5.0 V)

#### [ $1a_2 \cdot \text{PF}_6$ ]

一方、分子 **1a** について支持電解質に  $n\text{-Bu}_4\text{N} \cdot \text{PF}_6$  を用い、クロロベンゼン / エタノール混合溶媒中で電解酸化を行ったところ、分子 **1a** と  $\text{PF}_6^-$  の組成が 2:1 である紫色板状結晶が得られた。結晶構造より  $1a_2 \cdot \text{PF}_6$  では **b** 軸方向に沿って **1a** が head-to-head 様式で一次元の積層構造を形成していることがわかった。そして重なり積分値の計算結果より、**b** 軸方向には TTF 部位同士の重なりによる一次元の強い伝導パスが形成されているが、TTF 部位間は強く二量化していることがわかった。

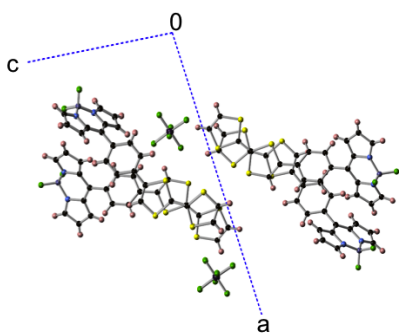


図 6. **b** 軸方向からの投影図

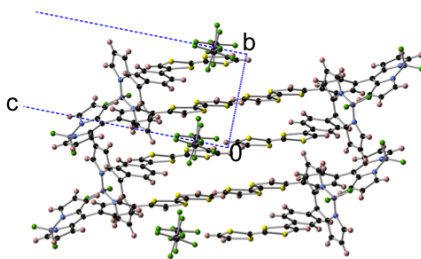


図 7. **a** 軸方向からの投影図

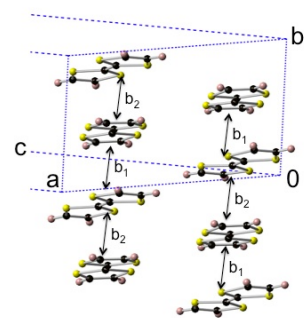
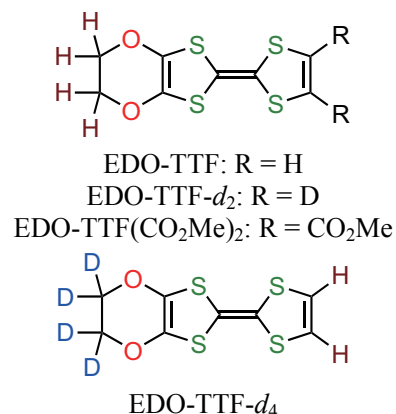


図 8. TTF 部位の重なり積分  
( $\times 10^{-3}$ )  $b_1$  : 23.9,  $b_2$  : 13.0

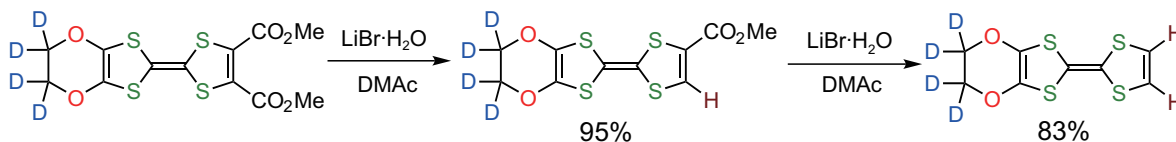
この結晶についても 4端子法を用いた比抵抗の温度依存性の測定、及び 2端子法を用いた光電流値の測定を行ったので、当日にあわせて発表する予定である。

EDO-TTF- $d_4$  の合成とその陽イオンラジカル塩の相転移挙動(<sup>a</sup> 京都大学大学院 理学研究科 <sup>b</sup> 京都大学 低温物質科学研究センター)竹下拓磨 <sup>a,b</sup>, 中野義明 <sup>b</sup>, 矢持秀起 <sup>b</sup>

**【序】** (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は279 Kでパイエルズ転移、陰イオンの秩序 - 無秩序転移、電荷秩序化転移の3種の機構が協同した特異な金属 - 絶縁体(MI)転移を起こす。この転移においては際立った分子変形が見られ、電子と分子振動の相互作用(振電相互作用)が働いている。さらにこの多重不安定系では、超高速・高効率の光誘起相転移も観測されており、その温度変化や光照射による相転移機構に大きな興味を持たれる[1]。我々は、上記の特異な相転移機構を解明するために、EDO-TTFに対する重水素置換がその塩の構造や物性に及ぼす影響を検討してきた。EDO-TTF- $d_2$ では、重水素が共役系に直接導入されているために、C-Hの伸縮振動や変角振動だけでなく、C=C伸縮振動にも同位体シフトが観測された[2]。また、そのPF<sub>6</sub>塩は(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>と同形構造を持ちながら、転移温度( $T_{MI}$ )は約3 K上昇していた[3]。今回は、エチレンジオキシ基の水素を重水素置換したEDO-TTF- $d_4$  および、その陽イオンラジカル塩について報告する。



**【合成】** EDO-TTF- $d_4$ は、1,4-ジオキササン- $d_8$  (重水素化率 99%)を出発原料として、軽水素体の合成法を改良して合成した。軽水素体の合成では、EDO-TTF(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>の脱炭酸反応においてヘキサメチルホスホリクトリアミド中で減圧下加熱することにより、2つのカルボメトキシ基を1段階の反応で脱離させてEDO-TTFを得ていた(収率 ~50%)。今回の $d_4$ 体では、溶媒にジメチルアセトアミド(DMAc)を用い、1つずつ段階的に脱離させることにより、より高収率(~78%)で目的物を得ることに成功した(図1)。NMR、元素分析、及び、質量分析からEDO-TTF- $d_4$ の重水素化率は約99%であると決定した。(EDO-TTF- $d_4$ )<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>は、(Bu<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub>を支持電解質とし、エタノール中で定電流電解法により作製した。陽イオンラジカル塩の重水素化率は、質量分析より約99%と決定した。X線構造解析により、得られた錯体は2:1の組成を持ち、(EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>と同形構造を持つことを確認した。

図1: EDO-TTF- $d_4$ の合成経路。

**【中性分子の赤外スペクトル】** EDO-TTF (軽水素体、 $d_2$ 体、 $d_4$ 体)の中性分子の赤外スペクトルを図2にまとめ、 $d_2$ 体、 $d_4$ 体への同位体置換により顕著なシフトを示した振動モードをそれぞれ青色、赤色で示した。上述の通り、 $d_2$ 体ではC-H伸縮振動や変角振動だけではなく、C=C伸縮振動( $\nu_5, \nu_6$ )にも同位体シフトが観測された。 $d_4$ 体では主にエチレンジオキシ基のCH<sub>2</sub>変角振動やC-O、C-C伸縮振動に同位体シフトを観測した。また、電子系の骨格振動を含む

O-C-S、C-S伸縮振動( $\nu_{35\sim 38}$ )にも大きな同位体シフトが見られた。

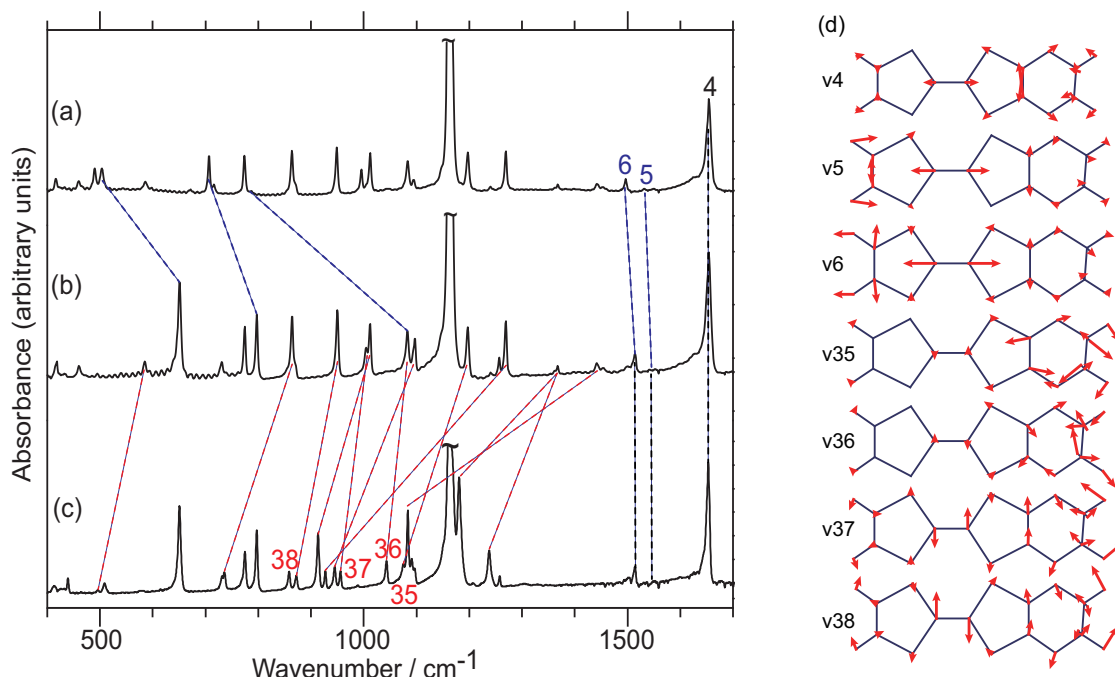


図2：中性分子(a) EDO-TTF- $d_2$ 、(b) EDO-TTF、(c) EDO-TTF- $d_4$ の赤外スペクトル(KBr法)。各スペクトルに添えた数字は振動モード $\nu_i$ の番号*i*を示す。(d) 軽水素体での各振動モードにおける原子変位(B3LYP/6-31(d,p))。

【磁化率】SQUIDによる磁化率測定の結果、軽水素体と同様に、(EDO-TTF- $d_4$ ) $_2$ PF $_6$ の300 Kでの常磁性磁化率は $2.75 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ で、Pauli常磁性に矛盾しない温度変化を示したが、室温直下で常磁性は完全に消失した。また、この相転移はヒステリシス幅( $\Delta T_{MI}$ )をもつ1次相転移であった。降温、昇温の測定サイクルを繰り返すと転移温度が変化したが、その値は約3サイクルで収束し、一定値を示した。ここで、降温(昇温)測定時に、磁化率が高温相の半分になる温度を $T_{MI\downarrow}$  ( $T_{MI\uparrow}$ )とし、 $T_{MI} = (T_{MI\uparrow} + T_{MI\downarrow})/2$ 、ヒステリシス幅 $\Delta T_{MI} = T_{MI\uparrow} - T_{MI\downarrow}$ と定義した。収束した $T_{MI}$ 、 $\Delta T_{MI}$ を比較すると、 $d_4$ 体の $T_{MI}$ は、軽水素体より約1 K低いことが分かった(表1)。

表 1 (EDO-TTF- $d_i$ ) $_2$ PF $_6$  の  $T_{MI}$  と  $\Delta T_{MI}$ <sup>a</sup>

<i>i</i>	$T_{MI}$	$\Delta T_{MI}$
0	279.0	1.0
2	282.0	0.0
4	278.1	1.1

<sup>a</sup> 数サイクルの温度変化後に一定値に達した時の値

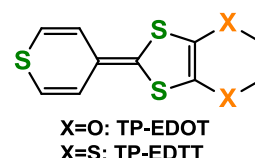
【考察とまとめ】エチレンジオキシ基へ重水素を導入した $d_4$ 体でも、電子系の骨格振動を含むモードに同位体シフトが見られた。また、 $d_4$ 体の相転移温度は軽水素体より約1 K低下した。今回は分子内振動について検討したが、軽水素体、 $d_2$ 体、 $d_4$ 体の相転移温度の変化の原因としては、他にも分子間振動や構造的要因による金属状態の安定性の変化などが関わっていると考えられる。今後の計画として、まずX線構造解析により、結晶構造と相転移温度との相関を調べる。当日は、他の陰イオンとの塩の作製、及び、それらの構造と相転移挙動についても総合的に議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] H. Yamochi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 024305 (2009)
- [2] Y. Nakano *et al.*, *Solid State Science*, 10, 1780 (2008)
- [3] Y. Nakano *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 148, 012007 (2009)

(TP-EDTT)<sub>3</sub>C(CN)<sub>3</sub> 及び類縁体の結晶構造と物性(京都大学大学院理学研究科<sup>1</sup>、京都大学低温物質科学研究センター<sup>2</sup>)○御田 尚美<sup>1</sup>、大塚 晃弘<sup>2</sup>、西 敏明<sup>1</sup>、石川 学<sup>2</sup>、中野 義明<sup>2</sup>、矢持 秀起<sup>2</sup>

**【序】**TP-EDTT はビチオピランと BEDT-TTF の部分構造を同時に含んだ、分子末端に硫黄原子を持つ低対称性ドナーである。我々は以前その酸素類縁体 TP-EDOT の陽イオンラジカル塩において、分子末端硫黄原子による分子長軸方向への有効な分子間相互作用が存在することを報告した[1]。TP-EDOT の酸素原子を硫黄原子で置換した TP-EDTT では、分子短軸方向の分子間相互作用の変調が期待されるため、これら導電性成分分子の性質を比較することは興味深い。



TP-EDTT は既に大坪らによって合成されているが、錯体中における分子間相互作用の詳細については明らかにされていなかった[2]。そこで我々は種々の無機陰イオンとの錯体を作製し、それらの構造と物性を検討してきた。既に(TP-EDTT)<sub>3</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 中には 3 分子の結晶学的に独立な TP-EDTT が head-to-head 型に積層し、それぞれが異なる電荷を帯びていることが結合長より推定されること[3]や、head-to-tail 型に 2 量化したドナー分子の積層カラムから成る(TP-EDTT)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub> がダイマーマット絶縁体であることを報告した[4]。

今回は、主に新規錯体(TP-EDTT)<sub>3</sub>C(CN)<sub>3</sub>と(TP-EDTT)C(CN)<sub>3</sub>について、構造と物性を報告する。また、このドナーの錯体として初めて金属的な挙動を示した(TP-EDTT)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>について、EPR測定による検討をおこなったので併せて報告する。

**【実験】**陽イオンラジカル塩は、恒温槽中でエタノールもしくはエタノールとベンズニトリルの混合溶媒中、定電流電解法または交互電流電解法により作成した。得られた錯体の X 線結晶構造解析、電気伝導度測定、IR スペクトル測定を行い、また(TP-EDTT)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> 塩については EPR 測定もおこなった。

**【C(CN)<sub>3</sub> 塩】**錯体作製は、支持電解質として KC(CN)<sub>3</sub> を用い、0.5 μA の定電流で温度を室温 → 40 °C → 5 °C → -10 °C → 5 °C と順次変化させた。5 °C 以下で黒色板状結晶(室温比抵抗 ρ<sub>RT</sub> = 1.0×10<sup>4</sup> Ωcm、室温から 285 K までの 4 端子測定、活性化エネルギー E<sub>a</sub> ~ 237 meV)と濃緑色板状結晶(ρ<sub>RT</sub> = 6.8×10<sup>5</sup> Ωcm、室温から 267 K までの 2 端子測定、E<sub>a</sub> ~ 86 meV)の 2 種類の異なる錯体を得た。黒色板状結晶(3:1 塩, 三斜晶系, P $\bar{1}$ , a = 10.753(1), b = 13.482(1), c = 15.316(1) Å, α = 107.799(1), β = 91.229(1), γ = 109.492(1)°, V = 1974.1(3) Å<sup>3</sup>, Z = 2, R = 0.0553) 中ではドナー 3 分子が、濃緑色板状結晶(1:1 塩, 単斜晶系, P2<sub>1</sub>/c, a = 10.877(5), b = 21.152(5), c = 7.1285(5) Å, β = 103.081(3)°, V = 1597.4(1) Å<sup>3</sup>, Z = 4, R = 0.0458) 中では 1 分子が結晶学的に独立であった。

黒色結晶(TP-EDTT)<sub>3</sub>C(CN)<sub>3</sub>に含まれる 3 種類は含まれていた。その中央 C=C 結合長を比較したところ、1 分子が+1 価、残り 2 分子が 0 価に近い価数を取ると推定された。図 1 中では独立な分子の炭素原子を色分けして表示した。緑色で描いた分子が+1 価、赤色と青色の分子が 0 価である。+1 価の分子中のチオピラン環先端の硫黄原子は、アニオンのシアノ基の窒素原子との間に van der Waals 半径の和(3.35 Å)よりも短い原子間接触が見られた(図 1(b))。ドナー分子の充填様式としては、図 1(c)中に赤色の楕円で囲んだ赤



色と緑色の4分子の積層構造(電荷分布0価+1価+1価0価)に隣接して青色の楕円で囲んだ、ほぼ電荷を帯びていない青色の分子が独立にダイマーをつくる様式をとっていた(図1(c))。

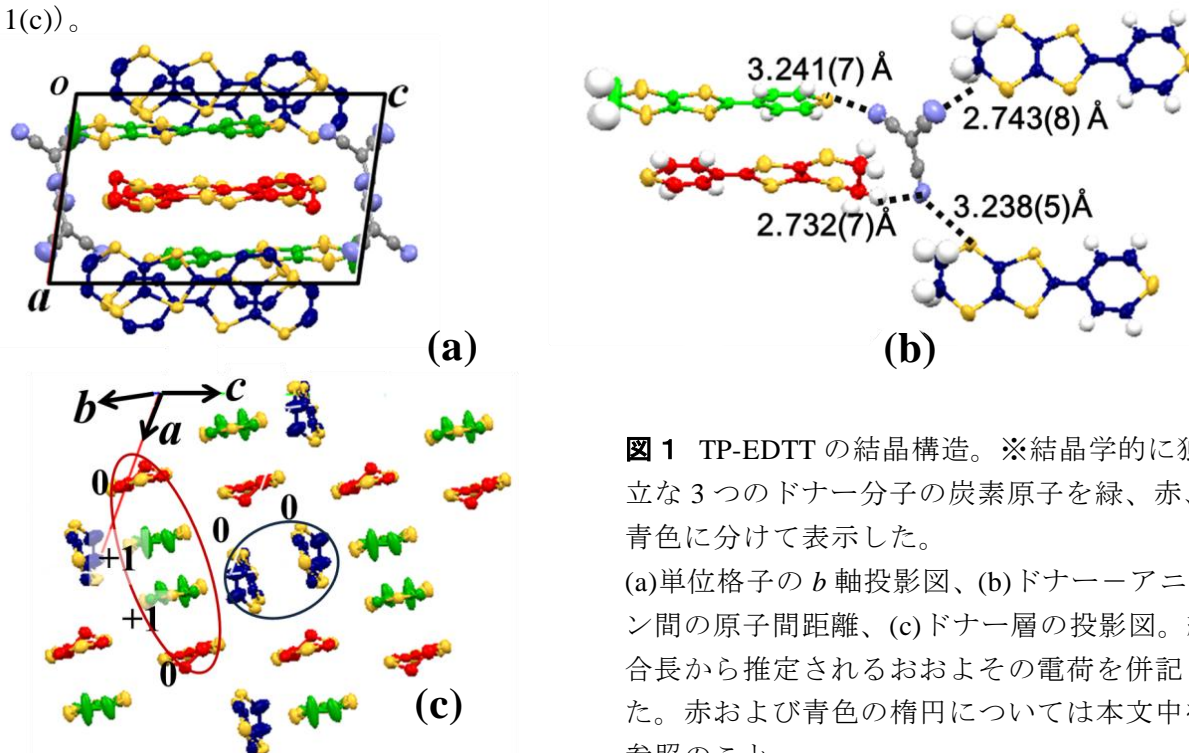


図1 TP-EDTTの結晶構造。※結晶学的に独立な3つのドナー分子の炭素原子を緑、赤、青色に分けて表示した。

(a)単位格子のb軸投影図、(b)ドナー-アニオン間の原子間距離、(c)ドナー層の投影図。結合長から推定されるおおよその電荷を併記した。赤および青色の楕円については本文中を参照のこと。

今回得られた3:1錯体中のドナーの充填様式は従来のTP-EDTT錯体では見られなかったものであり、序に例を示したようにTP-EDTTドナーは対アニオンによって様々な結晶構造を取る傾向があるということが今回改めて示された。

【ReO<sub>4</sub>塩】従来の電解結晶作製法ではドナー:アニオン比、1:1のものと2:1のものが同時に生成していた。しかし今回作製時に温度が5°Cに制御された恒温槽中で電解をおこなうことで、ほぼ2:1錯体のみを作製することに成功した。

(TP-EDTT)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub>の伝導層は板状結晶の板面に平行であり、マイクロ波電場が板面と平行になる配置で、EPR信号の角度変化と温度変化を調べた。室温で結晶の長軸方向に外部磁場を印加したときのA/B比は2.3でダイソン型曲線を示している(図2)。同様の線形が少なくとも60.1 Kまで観測されている。この錯体の金属-絶縁体転移温度は電気伝導度測定から137 Kと報告しているが、それ以下の温度領域でも高い導電性が保たれている可能性があるので引き続き詳細な検討を行い報告する。

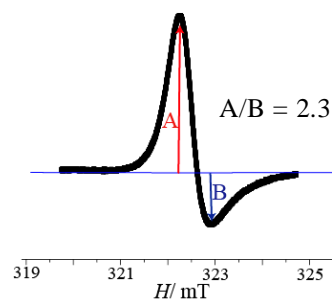


図2 (TP-EDTT)<sub>2</sub>ReO<sub>4</sub> 室温のEPRスペクトル

### 【参考文献】

- [1] H. Yamochi *et al.*, *J.Mater. Chem.*, **16**, 550 (2006)
- [2] T. Otsubo *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1815 (1993)
- [3] Y. Nakano *et al.*, *Synth. Met.*, **159**, 2381 (2009)
- [4] Y. Nakano *et al.*, *Physica B*, **405**, S49 (2010)

## 1P047

### 過渡吸収分光によるジナフトチエノチオフェン(DNTT)固体の 電子励起状態ダイナミクス

(京都大院・理<sup>1</sup>, 阪大産研<sup>2</sup>) ○石野 雄太<sup>1</sup>, 宮田 潔志<sup>1</sup>, 渡邊 一也<sup>1</sup>, 三輪 一元<sup>2</sup>  
植村 隆文<sup>2</sup>, 竹谷 純一<sup>2</sup>, 松本 吉泰<sup>1</sup>

#### 【序】

近年、ジナフト[2,3-b:2',3'-f]チエノ[3,2-b]チオフェン(DNTT) (図 1)[1]が、固体状態における大気中の安定性、合成の容易さなどの利点から注目を受け、高い正孔移動度を有する薄膜トランジスタ[2]や、太陽電池材料[3]などの応用研究が活発に行われている。

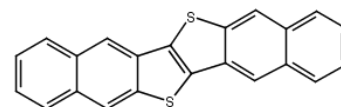


図 1. DNTT の構造式

しかし、DNTT 固体の光励起による電子励起状態ダイナミクスの研究は行われていない。そこで本研究では、可視光領域における過渡吸収分光を用いて DNTT の電子励起状態ダイナミクスの研究を行った。

#### 【実験】

試料として、真空蒸着した厚さ 200 nm の薄膜 DNTT を用いた。チタン・サファイア再生増幅器(800 nm, 1 kHz, パルス幅 170 fs)の出力を 2 つに分け、一方の光を BBO 結晶に入射させて第二高調波(400 nm, 0.3 mJ/cm<sup>2</sup>)に変換して、ポンプ光として用いた。もう一方は水に集光させて白色光に変換した後、ハーフミラーで 2 つに分けて、一方はサンプルを透過するプローブ光として、もう一方は強度補正としてのリファレンス光として用いた。これらの光をファイバーで集光し、分光器によって分散させ、CCD 検出器でスペクトルを測定した。また、遅延時間の操作はポンプ光側に設置した移動ステージによって行った。

#### 【結果と考察】

図 2 (a)に DNTT 薄膜の基底状態の吸収スペクトルを、図 2 (b)に過渡吸収スペクトルを示す。基底状態の吸収スペクトルの 450 nm のピークが S<sub>1</sub> 励起子への遷移と考えられる。過渡吸収スペクトルには 500 nm から 700 nm にかけてのブロードな吸収と、400 nm から 480 nm にかけての構造が観測された。図 3 に 720 nm と 455 nm における吸収の時間変化を示す。これらの吸収変化を二つの指数関数の和でフィッティングしたところ、時定数は 720 nm で 4±2 ps, 60±20 ps、455 nm で 6±1 ps, 200±28 ps となった。したがって、720 nm の吸収の減衰と 455 nm の褪色の回復挙動の一部は対応しており、720 nm の吸収は S<sub>1</sub>→S<sub>n</sub> 遷移に対応し、455 nm の褪色の回復には S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> の緩和が寄与していると考えられる。

400 nm から 480 nm にかけての構造は 100 ps 以降も変化を続け、1 ns でも観測された。この形状は試料の温度を変化させたときの基底状態の吸収スペクトルの変化

(図 2)と近いことから、緩和過程において発生した余剰エネルギーによって過渡的な温度上昇が起きた効果によるものと考えられる。しかし、温度上昇による効果のみで構造を再現できないことから、電荷分離によるイオンや、励起子の三重項状態などの温度上昇以外の過渡種による吸収があることが示唆される。

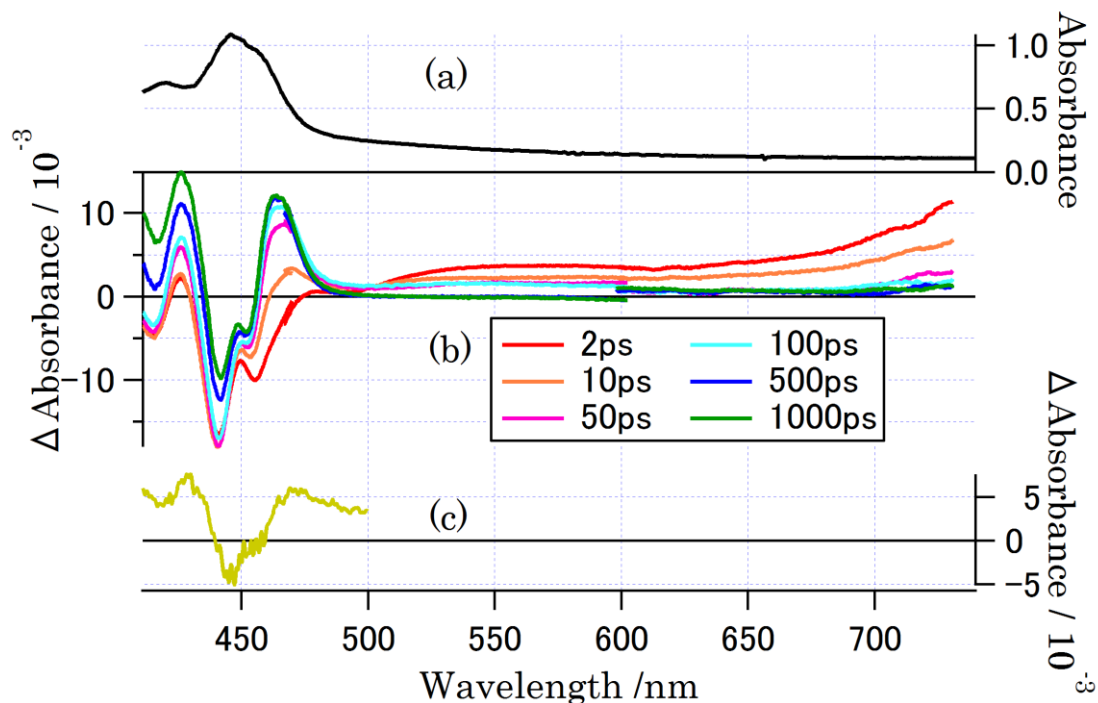


図 2. (a) DNTT 薄膜の基底状態吸収スペクトル  
 (b) DNTT 薄膜の過渡吸収スペクトル  
 (c) 60°Cの基底状態吸収スペクトルと 20°Cの基底状態吸収スペクトルとの差

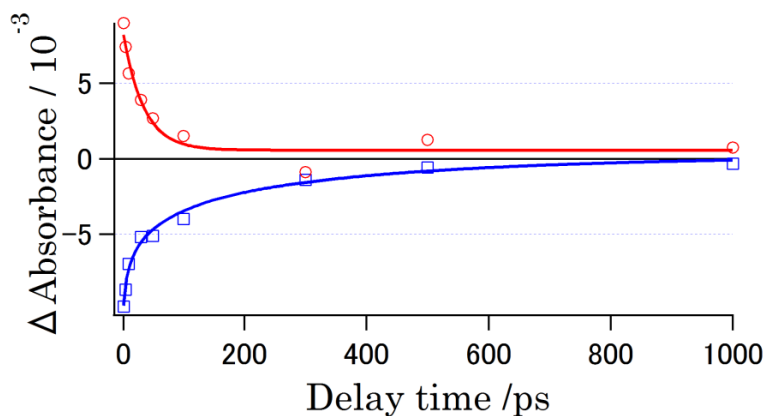


図 3. 遅延時間に対する吸収変化量のプロット(赤：720 nm, 青：455 nm)  
 実線はフィッティングの結果

【参考文献】

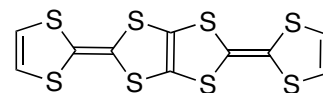
- [1] Yamamoto. T, Takimiya. K *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2224 (2007)
- [2] Yamamoto. T, Takimiya. K *J. Photopol. Sci. Tech.* **20**, 57 (2007)
- [3] Mori. H, Takimiya. K *Appl. Phys. Exp.* **4**, 061602 (2011)

1P048

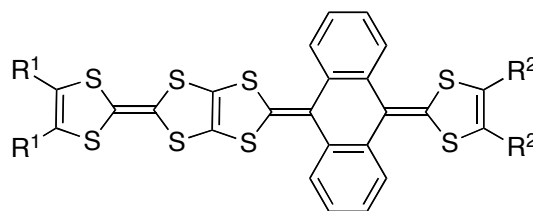
アントラキノイド拡張型 TTP 系ドナーの合成と性質  
(愛媛大院理工)

○加藤 南・藤田悠介・白旗 崇・御崎洋二

【序】当研究室では二分子の TTF が融合した 2,5-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3,4,6-テトラチアペンタレン(BDT-TTP)をはじめとする TTP 誘導体のラジカルカチオン塩が数多くの安定な金属を与える事を明らかにしてきた<sup>[1]</sup>。しかしながら金属状態が安定化されすぎため超伝導体はビニローグ骨格で拡張した DTEDT 塩で唯一得られているだけである<sup>[2]</sup>。これまでの研究から金属状態を不安定化させ、超伝導体を開発するためにはバンド幅( $W$ )を減少させるか、クーロン反発( $U$ )を大きくすることによって、 $U/W$  をチューニングする必要があることがわかっている。そこで今回、立体障害を導入しバンド幅( $W$ ) を減少させるために、アントラキノイドを挿入した TTP 誘導体 **1Aa-Ea** を合成し、それらの構造と性質について検討したので報告する。



BDT-TTP



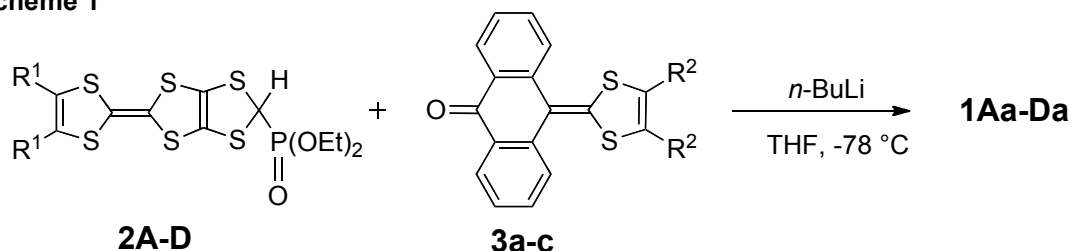
1Aa-Ea

1Aa, 1Ac, 1Bb, 1Ca, 1Da, 1Ea

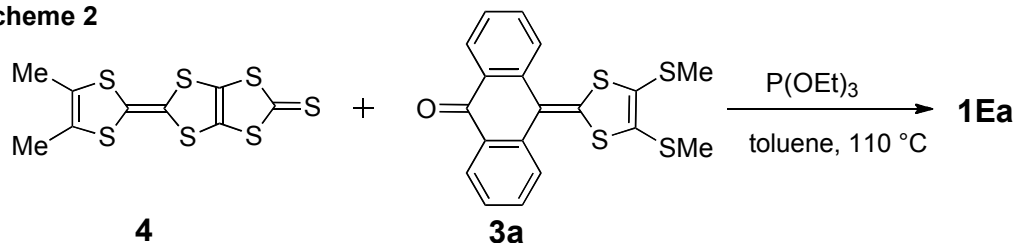
- A(a):  $R^1(R^2) = SMe$   
 B(b):  $R^1(R^2) = S(CH_2)_5CH_3$   
 C(c):  $R^1-R^1(R^2-R^2) = S(CH_2)_2S$   
 D(d):  $R^1-R^1(R^2-R^2) = O(CH_2)_2O$   
 E(e):  $R^1(R^2) = Me$

【結果と考察】Scheme 1, 2 に **1Aa-1Da** 及び **1Ea** の合成ルートを示す。THF 中で **2** と **3** を  $n-BuLi$  で処理することによって **1Aa, 1Ac, 1Bb, 1Ca** 及び **1Da** を合成した(収率: 24~66%)。 **1Ea** は、**4** と **3a** を  $P(OEt)_3$  中でクロスカップリング反応させることにより 14%の収率で得られた。 **1Bb, 1Da** 及び **1Ea** の電気化学的性質をサイクリックボルタンメ

Scheme 1



Scheme 2



トリー(CV)法により検討した (Table 1)。テトラキス(ヘキシルチオ)体 **1Bb** は 3 対の酸化還元波を示し、ピーク電流値の高さから、最初の波は二電子移動過程に対応することが明らかになった。TTP 誘導体 **5** は 4 対の一電子酸化還元波を、アントラキノイド拡張 TTF (**6**)は 1 対の二電子酸化還元波を示す。このことから、**1Bb** では最初の二電子酸化により、二つの正電荷は主にアントラキノイド拡張 TTF 部位に分布し、一方、残りの二段階酸化還元過程では TTF 部位が主に寄与すると考えられる。**1Da** と **1Ea** についてもサイクリックボルタンメトリーより同様な酸化還元過程をとると考えられる。

**1Aa** の二硫化炭素/ヘキサン溶液を室温でゆっくり濃縮することにより **1Aa** の単結晶を得た。結晶学データを Table 2 に示す。TTF 部位は良好な平面性を示しているが、アントラキノイド拡張 TTF 部位はバタフライ型構造をとっており、向かい合うジチオール環同士の二面角  $\alpha$  は  $95.7^\circ$ 、アントラキノイド部位の二面角  $\beta$  は  $140.5^\circ$ であった

(Figure 1)。 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{I}_3^-$  を支持電解質として用いて、 $\text{PhCl}/\text{EtOH}$  中で電解結晶成長させることにより  $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$  を得た。Table 2 に  $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$  の結晶学データを示す。結晶学的に独立な二分子の **1Aa** (分子 A 及び分子 B) が存在し、同様に 2 種類の  $\text{I}_3^-$  が結晶学的に独立である。すなわちドナー：アニオンが 1 : 1 の組成比であり、**1Aa** 一分子当たりの電荷は +1 価である。ドナー分子の構造は分子 A、B 共にバタフライ構造をとっており、二面角  $\alpha$ ;  $\beta$  は分子 A では  $108.6$ ;  $143.3^\circ$ 、分子 B では  $101.9$ ;  $143.1^\circ$  であった。アントラキノイド拡張 TTF 部位が酸化を受けた場合、アントラキノイド構造から芳香族性を有するアントラセンへ変化するため、二面角  $\beta$  は  $180^\circ$ 、すなわち平面になると予想される。よって、 $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$  における  $\mathbf{1Aa}^+$  の正電荷はアントラキノイド拡張 TTF 部位ではなく、主に TTF 骨格に分布していると考えられる。実際、 $\text{I}_3^-$  は TTF 部位の side-by-side 分子間相互作用を阻害する様に位置しており、ヨウ素と TTF 部位の硫黄原子間に強い相互作用が形成されている。以上の結果はアントラキノイド拡張型 TTF 系ドナー (**1Bb**, **1Da**, **1Ea**) が溶液中では第一段階においてアントラキノイド部位が二電子酸化を受ける CV の結果と一致しない。したがって、溶液と固体状態では酸化還元の様相が異なると思われる。 $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$  の室温伝導度を二端子法で測定したところ、 $10^9 \Omega \text{ cm}$  以上の高い抵抗率を示し絶縁体であることが分かった。 $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$  のバンド計算の結果については当日報告する。

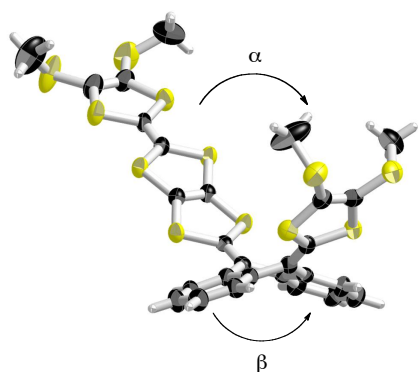


Figure 1. Molecular structure of **1Aa**.

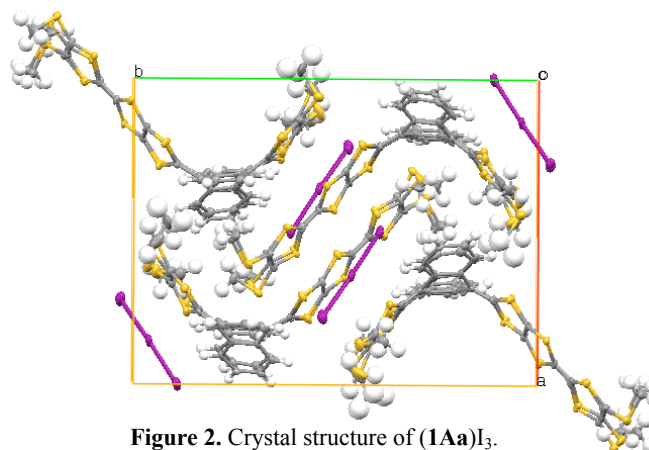


Figure 2. Crystal structure of  $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$ .

Table 1. Redox potentials of **1Bb**, **1Da**, and **1Ea** (V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ , in  $\text{PhCN}$ )

	$E_1$	$E_2$	$E_3$	$E_4$
<b>1Bb</b>		0.03	0.40	0.69
<b>1Da</b>		0.05	0.34	0.70
<b>1Ea</b>		-0.02	0.33	0.71
<b>5</b>	0.07	0.28	0.56	0.70
<b>6</b>		0.01		

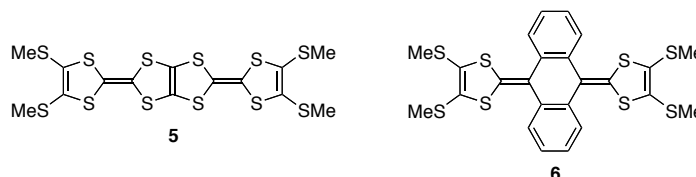


Table 2. Crystallographic data of **1Aa** and  $(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$

	<b>1Aa</b>	$(\mathbf{1Aa})\text{I}_3$
Temperature / K	273	100
Form	orange block	black block
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	$P\bar{1}(\#2)$	$P2_1/n(\#14)$
$a / \text{\AA}$	8.889(3)	17.045(4)
$b / \text{\AA}$	9.782(4)	21.917(5)
$c / \text{\AA}$	18.677(6)	19.904(5)
$\alpha / ^\circ$	81.22(2)	90
$\beta / ^\circ$	83.26(2)	103.465(3)
$\gamma / ^\circ$	79.37(1)	90
$V / \text{\AA}^3$	1572.5(9)	7231(3)
$R1;wR2$	0.0783;0.2001	0.0964;0.2126
$GOF$	0.983	1.201

参考文献

[1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] Y. Misaki et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1222.



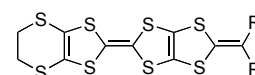
## ヘテロ環が縮環した DT-TTF 誘導体の合成と性質 (愛媛大院・理工)

○ 古田圭介, 樋原康浩, 白旗 崇, 御崎洋二

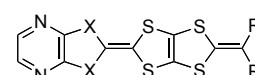
**【序】**テトラチアフルバレン(TTF)に2-アルキリデン-1,3-ジチオール環が縮環したDT-TTFは、2つのTTFが融合したBDT-TTFと同様に二次元的な分子配列を形成し、金属的な挙動を示すラジカルカチオン塩を与えやすいことが知られている<sup>[1]</sup>。特にエチレンジチオ基が置換した**1a**及び**1g**の塩では、 $(\mathbf{1a})_3\text{PF}_6(\text{DCE})_x$ <sup>[2]</sup>や $(\mathbf{1g})_2(\text{AsF}_6)_{0.72}$ <sup>[3]</sup>が $\kappa$ 型分子配列を形成し、金属的な挙動を示す。しかしながら、我々は昨年のも分子科学討論会において直鎖の3-ペンチリデン骨格を有する**1b**の塩、 $(\mathbf{1b})_2\text{X}$  (X = AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>, TaF<sub>6</sub>)、が $\theta$ 型分子配列で半導体的な挙動を示すことを報告している<sup>[4]</sup>。すなわち、3-ペンチリデン部位の立体効果によって $\theta$ 型分子配列をとっていると考えられ、3-ペンチリデン部位の柔軟性を利用できれば新しい分子配列が得られると期待される。そこで様々なアニオンとのラジカルカチオン塩やTCNQ錯体の作製を検討したところ**1b**のTCNQ錯体を単結晶として得ることができたのでその構造と物性を報告する。

一方、DT-TTF塩の分子配列はTTF骨格上の置換基の立体効果によって変化し、立体障害の小さいメチル基の場合 $\beta$ 型分子配列をとることが分かっている<sup>[5]</sup>。そこで、立体障害が軽減されるヘテロ環として電子求引性の芳香環であるピラジン環に着目した。今回、ピラジン環が縮環した新規DT-TTF誘導体**2a-h**及び**3g**を合成し、**2b**の結晶構造及び**2g**と**3g**のラジカルカチオン塩の伝導性を明らかにしたので報告する。

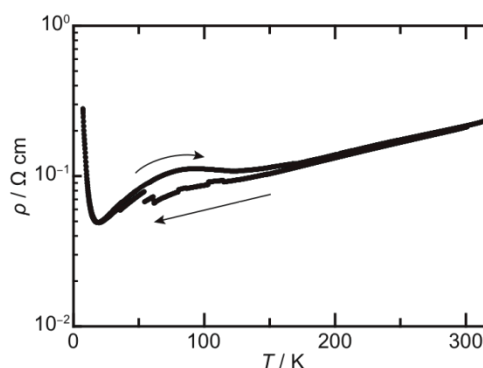
**【結果と考察】**クロロベンゼン(PhCl)溶液の直接混合法により**1b**のTCNQ錯体を単結晶として得ることに成功した。この錯体は室温から金属的な挙動を示し、19 Kにおいて金属絶縁体転移を示した。(Figure 1)。この錯体は三斜晶、 $P\bar{1}$ の空間群に属し、**1b**とTCNQの比は1:1である。 $(\mathbf{1b})(\text{TCNQ})$ は分離積層構造を有しており、ドナー分子は**b**軸に沿ってhead-to-tail型の様式で積層しカラムを形成している(Figure 2)。また、*a*軸方向に複数の強いS...S接触がみられ、*ab*面に $\beta$ 型のドナーシートを形成している。一方、TCNQ分子は*a-b*軸方向に積層し、ドナーカラムとTCNQカラムは立体交差している。この様なドナー層とTCNQ層が*c*軸に沿って交互に繰り返されており、その層間には特徴的なCH...Nの分子間水素結合を形成している。ドナー分子間のHOMOの重なり積分を計算したところ、積層方向の重なり積分*s*<sub>1</sub>、*s*<sub>2</sub>はそれぞれ $16.5 \times 10^{-3}$ 、 $19.2 \times 10^{-3}$ であり、二量化の度合いはあまり大きくない。また、カラム間の重なり積分も比較的大きな値を示している(*a* = -5.3, *p* = 4.3, *q* =  $1.54 \times 10^{-3}$ )。TCNQ層の分子配列は $\beta'$ 型であり、重なり積分



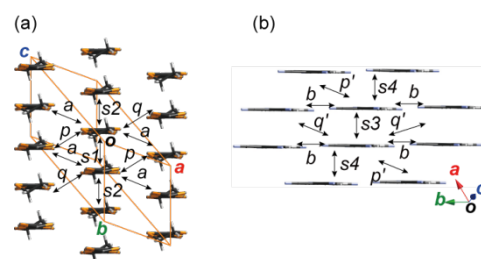
- 1a:** R = CH<sub>3</sub>  
**1b:** R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  
**1g:** 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>



- 2a:** R = CH<sub>3</sub>, X = S  
**2b:** R = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, X = S  
**2c:** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, X = S  
**2d:** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, X = S  
**2e:** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, X = S  
**2f:** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, X = S  
**2g:** 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, X = S  
**2h:** 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, X = S  
**3g:** 2R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, X = Se

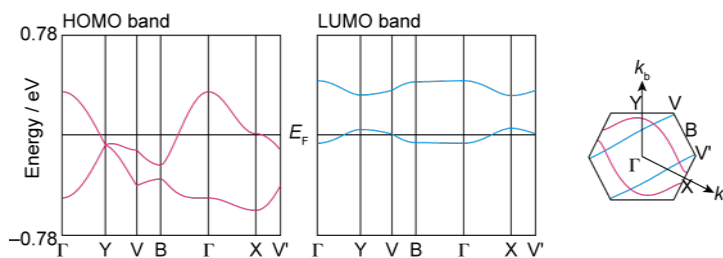


**Figure 1.** Temperature dependance of the resistivity of  $(\mathbf{1b})(\text{TCNQ})$ .



**Figure 2.** Crystal structure of  $(\mathbf{1b})(\text{TCNQ})$ ; (a) donor sheet structure and (b) acceptor sheet structure viewed along the molecular long axis.

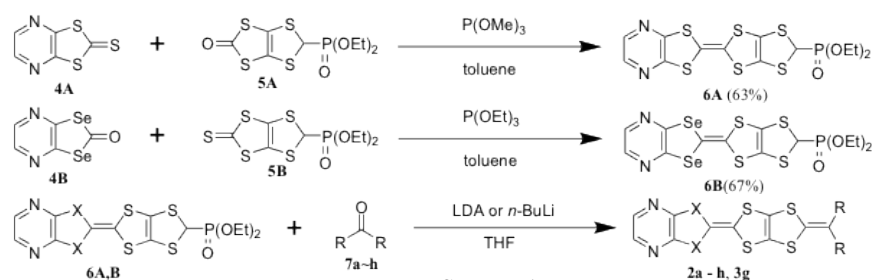
$s3 = 18.6 \times 10^{-3}$  は、 $s4 = 5.5 \times 10^{-3}$  の 3.4 倍の値であり、強い二量化が示唆される。また、積層間の重なりは一番大きな  $p$  でも  $s4$  の 1/10 以下であり一次元性が強いことが示唆される。シアノ基の伸縮  $\nu_{C-N} = 2198 \text{ cm}^{-1}$  から見積もった電荷移動量 (0.61) を用いてバンド充填率を決定し、バンド計算を行った。HOMO



**Figure 3.** Calculated band dispersions and Fermi surfaces of **(1b)**(TCNQ). Calculated overlap integrals are  $s1 = 16.5$ ,  $s2 = 19.2$ ,  $a = -5.3$ ,  $p = 4.3$ ,  $q = 1.54$ ,  $s3 = 18.6$ ,  $s4 = 5.5$ ,  $b = -0.05$ ,  $p' = 0.01$ , and  $q' = -0.03 \times 10^{-3}$ .

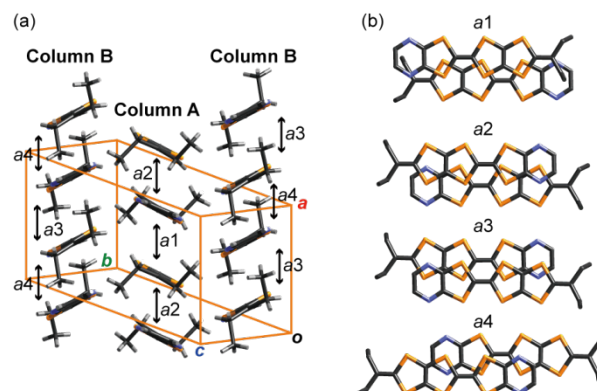
band は  $k_a$  方向に開いたフェルミ面であるが曲率は非常に大きく、擬一次元的な電子構造である。一方、LUMO band は  $k_{a+b}$  方向に開いた一次元的な電子構造である (Figure 3)。以上の結果から金属的伝導性は主に擬一次元的な電子構造であるドナー層に由来するものと考えられ、TCNQ 層は電子相関の強い絶縁相である可能性が高い。

ピラジン環が縮環した DT-TTF 誘導体の合成は Scheme 1 に示した経路で行った。リン酸エステル誘導体 **6A,B** はトルエン中における亜リン酸トリアルキルを用いた反応により、それぞれ 63、67%



**Scheme 1.**

の収率で得られ、**6A,B** と対応するケトン **7a-h** との Wittig-Horner 反応により **2a-h** 及び **3g** を収率 28~68% で得た。二硫化炭素から再結晶することにより 3-ペンチリデン骨格を有する **2b** の単結晶を得た。結晶学的に独立な分子 A 及び B がヘリンボーン型で配列しており、分子 A、B の二面角は  $126^\circ$  である (Figure 4a)。分子 A、B それぞれが積層してカラム A、B を形成し、いずれのカラムにおいても 2 種類の重なり様式がある。カラム A において、 $a1$  は DT-TTF 骨格が有効にオーバーラップしているが、 $a2$  は TTF 骨格が有効にオーバーラップし、2-(3-ペンチリデン)-1,3-ジチオール環は HOMO の寄与がほとんど無いピラジン環とオーバーラップしている。一方カラム B において、 $a3$  は  $a2$  と同様の重なり様式であるが、 $a4$  は TTF 骨格の片側のジチオール環のみがオーバーラップしている (Figure 4b)。その結果、計算された重なり積分値は  $a1 (= 14.3 \times 10^{-3})$  が最も大きく、 $a4 (= 4.6 \times 10^{-3})$  が最も小さくなっている。また、いずれのカラムにおいても二量化が比較的強くなっている。



**Figure 4.** (a) Crystal structure of **2b** viewed along the molecular long axis. (b) Overlap modes of **2b**. Calculated overlap integrals are  $a1 = 14.3$ ,  $a2 = 8.9$ ,  $a3 = 11.6$ , and  $a4 = 4.6 \times 10^{-3}$ .

PhCl (10%(v/v), EtOH) 中における電解結晶成長により、**2g** の  $\text{PF}_6$  塩と **3g** の  $\text{Au}(\text{CN})_2$  塩を作製した。伝導度測定を行ったところ (**2g**) $_x\text{PF}_6$  は  $\sigma_{\text{rt}} = 0.63 \text{ S cm}^{-1}$ 、(**3g**) $_x\text{Au}(\text{CN})_2$  は  $\sigma_{\text{rt}} = 7.94 \text{ S cm}^{-1}$  の室温伝導度を示し、それぞれ活性化エネルギー ( $E_a$ ) が 11 meV、32 meV の半導体である。現在、これらの塩と他のラジカルカチオン塩の良質な単結晶を得るための結晶作製を行っている。

#### 参考文献

[1] Y. Misaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024301. [2] Y. Misaki *et al.*, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 1341. [3] H. Fujiwara *et al.*, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1711. [4] 樋原他、第 4 回分子科学討論会、2010、3P034. [5] Y. Misaki *et al.*, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 633.

# 1P050

## 微小球共振器による化学・バイオセンサー

(産総研ナノシステム) ○宮前孝行・西村聡・井上貴仁・時崎高志

【序】環境・化学分析評価技術においては、試料中にごく僅かに存在する化合物を感度良くとらえることが重要である。表面に化合物を吸着させてセンシングする技術としては、表面プラズモンを用いた SPR や QCM があるが、SPR は金属が必要であり、また QCM においてはセンサーからの信号を得るための配線の接続も必要となる。このため微小流路中の局所的な吸着・反応挙動のその場観察や、固液の埋もれた界面挙動を見ようとするとコスト面も含め様々な制約を受ける。一方で界面の計測技術では SFG 分光が有効であるが、液中界面での乱れた構造を有する吸着物の直接観察は、本質的に対称性の破れを観察する SFG では直接的な情報を得ることは多くの場合不可能である。本報告では、安価な高分子微粒子を用いた微小球共振器による Whispering Gallery mode(WGM)を利用した化学・バイオセンサーへの応用の可能性について報告する。WGM 発振は、わずか 1 個のマイクロスケールの微小球を用いることで、微小球に対する分子吸着挙動をはじめ、局所領域における温度、圧力変化、さらには微小球が吸着する界面の環境変化を高感度にとらえることができる種々のセンサーとして活用することが期待できる。

【WGMの原理】図1にレーザーで励起した微小球による発振と、吸着による発振周波数の関係を模式的に示す。微小球の屈折率 $n_1$ と周囲を取り巻く媒質の屈折率 $n_2$ は $n_1 > n_2$ の関係にある。微小球に入射した励起光により、微小球内で活性化色素から蛍光が生じる。この蛍光が界面近傍で全反射を繰り返しながら微小球の内面を多数回めぐることになる。この時位相が揃う波長の蛍光のみに共振が生じ、これがレーザー発振光となる。この共振光は微小球の直径によって決まるため、球体に化合物が吸着し直径が $\Delta R$ だけ増加すると、発振波長も変化する( $\Delta\lambda/\lambda \propto \Delta R/R$ )。

【実験】装置の概略図を図2に示す。WGMの発振の励起光源は、Ar+イオンレーザー(514.5nm)もしくは、mode-locked 25ps Nd:YAG (532nm)を使用し、倒立顕微鏡(NIKON TS-100)にレーザー光を導入し、100倍対物レンズ(油浸)で観察を行った。WGMスペクトルの検出は光ファイバーに接続したMS3504i (Grating 600L/mm, 2400L/mm, Solar TII製)と CCD (Andor製 DV420A-0E)の組合せで測定を行った。

微小球は既報[1]に従い、10 $\mu\text{m}$ のポリスチレンビーズ(Funakoshi Co. Ltd)を色素(Rile-red)で染色した後に、高分子電解質(PSS及びPAH)でコートしたものを作製した。ガラス基板は、同様にPAHと

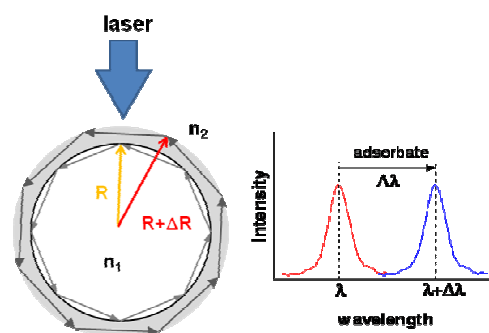


図1 微小球からの発振の模式図と、吸着による発振波長シフト。

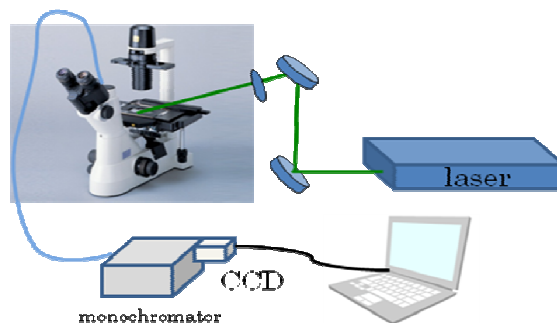


図2 WGMの光学配置の概略。

PSSを2層ずつ交互積層させ、最終表面はPSSでterminateしたものを使用した。この基板の上に高分子微粒子を含む希積分散液をドロップし、静電的相互作用で基板の上に微小球を固定化した。

【結果】 図 3(a)に PBS 緩衝液中(PH 7.0)での Nile-red ドープポリスチレンビーズからの WGM 発光スペクトルを示す。色素を励起したことにより発生するブロードな蛍光の上に、幾つものシャープなピークが現れているのが分かる。図 3(b)に 600nm 付近の高分解能測定の結果を示す。黒線は PBS 緩衝液中の色素ドープポリスチレンビーズのみ、赤線は BSA 水溶液(1mg/ml)を 10 $\mu$ l 導入した時の WGM 発光スペクトルである。使用した励起レーザーは Ar レーザー(514.5nm)で、測定にかかる時間は 5 秒である。ポリスチレンビーズの WGM 発光スペクトルで、600.8nm のピークは TM モード、603.5nm のピークは TE モードのピークである。BSA の吸着により WGM のピークが 0.1~0.2nm シフトしているのが分かる。

図 4 に、純水中で測定した時の WGM 発光スペクトルと、これに PFOS(パーフルオロオクタスルホン酸)水溶液(1mg/ml)を 10 $\mu$ l 導入した時の WGM 発光スペクトルを示す。使用した励起レーザーは Nd:YAG レーザーで、出力は~10 $\mu$ J、測定時間は 30 秒である。PFOS は撥水処理に深く関わる物質であり、フッ素化合物共通の、化学的安定性から広く活用されてきたが、環境への拡散と毒性から近年注目されている化合物である。WGM 発光スペクトルでは、PFOS 分子がポリスチレンビーズに吸着することで WGM のピークが 0.5nm のシフトが観測され、PFOS の吸着を明瞭に確認できた。

#### 【結論と展望】

従来型の表面吸着センサーと比べて汎用性の高い、界面の局所センシング技術としての WGM センサーの検討を行った。本手法の大きな特徴は、(1)金属表面や配線を必要とせず、局所界面の挙動観察に適している、(2)1つのビーズだけで検出可能である、(3)液中はもとより光が検出可能であれば界面の挙動変化の追跡が可能である、(4)簡便なセットアップで、短時間に測定が可能、(5)WGM のピークシフトは吸着挙動だけでなく、系の圧力変化や温度変化でも起こるため、局所的な温度・圧力センサーとして利用可能、などが挙げられる。今後さらに高感度化を進め、実用的な化学・バイオセンシング技術として展開していきたいと考えている。

本研究にあたり、Michael Himmelhaus 博士に多大な助言をいただきました。ここに感謝いたします。

[1] M. Himmelhaus et al., *Sensors*, **2010**, *10*, 6257-6274

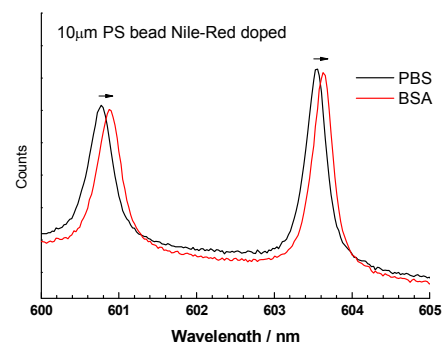
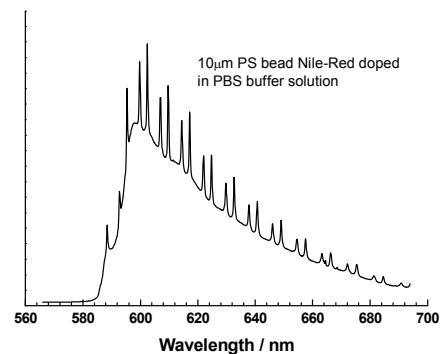


図 3 (a)PBS 緩衝液中での 10 $\mu$ m ビーズの WGM スペクトル。(b)色素ドープビーズの WGM(黒線)と、BSA 溶液を導入した後の WGM(赤線)。

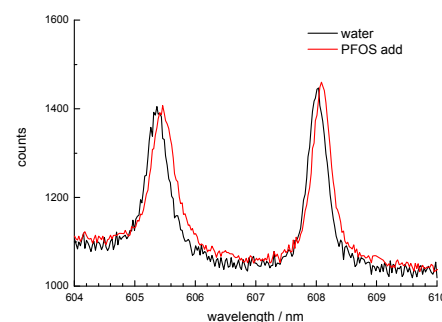


図 4 超純水中 PS 微粒子の WGM(黒線)と PFOS 溶液を導入した時の WGM(赤線)



## 1P051

### 多層カーボンナノチューブを用いた各種ポリマーナノコンポジットのチップ増強ラマン散乱測定

(関西学院大理工<sup>1</sup>、ESPCI<sup>2</sup>、(株)ユニソク<sup>3</sup>) ○鈴木 利明<sup>1</sup>、佐藤 春実<sup>1</sup>、北濱 康孝<sup>1</sup>、閻新蕾<sup>1</sup>、Liliane Bokobza<sup>2</sup>、三浦 健<sup>3</sup>、尾崎 幸洋<sup>1</sup>

【序論】 ポリマーナノコンポジットは、ポリマーの性質を改善するためにポリマーにナノフィラーと呼ばれるナノ物質を混合したものである。ポリマーナノコンポジットでは、微量のナノ物質によって劇的にポリマーの性質が変化することから、この性質改善はポリマーとナノ物質界面での相互作用が大きく関与していると考えられている。

このような相互作用の直接測定には分光学的手法が適しているが、ポリマーナノコンポジットではフィラーの混合量がポリマーと比較してごく微量のため、相互作用を起こす場所はポリマーの中でも限られている。そのため、ポリマー・フィラー間の相互作用を詳しく測定するには微小空間領域の測定が必要となってくるが、分光学的手法は光の回折限界から空間分解能が限られ、ナノ領域からのシグナルを高感度に測定することは難しい。チップ増強ラマン散乱法(Tip-enhanced Raman scattering)は、金属のナノ探針の先端に光を照射して増強電場を発生させ、局所からのラマン散乱を増強して測定する手法であり、ポリマーナノコンポジット中のポリマーとフィラー間での相互作用を測定するのに適していると考えられる。

本研究では、チップ増強ラマン散乱法を用いてスチレンブタジエンゴム/多層カーボンナノチューブ(SBR/MWCNT)ポリマーナノコンポジットの微小領域測定を行い、カーボンナノチューブの分散の度合いやフィラーとポリマー間の相互作用の様子について、直接測定を試みた。

【実験】 TERS 用プローブには、STM 用のタングステンの針を銀でコーティングして、チューニングフォークに接着したものを用いた。励起レーザーにはアルゴンイオンレーザーの 514 nm のラインを用いた。TERS 装置の顕微ラマンユニットは、不透明なサンプル表面を測定するために反射型の構造を用いた。ポリマーナノコンポジットフィルムは、スチレンブタジエンゴムにカーボンナノチューブを 1phr (phr : ポリマー重量 100 としたときの混合物の比率) 混合したもの(SBR/MWCNT nanocomposites)を用いた。ポリマーナノコンポジット表面の各点において、TERS チップの針がサンプルに接近した時と針が離脱した時のラマンスペクトルを測定し、その差スペクトルを取って TERS スペクトルとした。同時に、AFM でポリマーナノコンポジットフィルムの表面形状も測定した。

【結果】 TERS チップを用いた AFM による表面形状の測定結果を figure 1 に示す。測定の結果、ポリマー表面には比較的平らな面と、数十 nm の小さな凹凸が観測された。しかし、

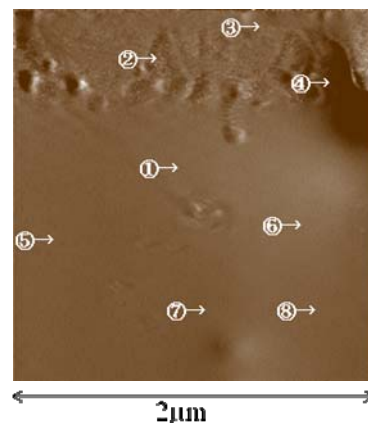


Figure 1. Frequency-shift image of SBR/MWCNT nanocomposites



この凹凸は純粋なスチレンブタジエンゴムのポリマー表面でも似たような形状が観測されており、TERSチップを用いたAFMの結果だけではポリマーとフィラーの判別は難しかった。

SBR/MWCNT ナノコンポジット表面の各点において測定した通常のラマンスペクトルの結果を figure2 に示す。ラマンスペクトルのピークはカーボンナノチューブ由来のもの (1604  $\text{cm}^{-1}$ :G-band, 1354  $\text{cm}^{-1}$ :D-band) と、ポリマー由来のもの (3064  $\text{cm}^{-1}$ :aromatic C-H, 2990  $\text{cm}^{-1}$ :Vinyl, 1668  $\text{cm}^{-1}$ : Trans C=C, 1641  $\text{cm}^{-1}$ : cis C=C, 1032,1004  $\text{cm}^{-1}$ : Phenyl) に帰属された。しかし、通常のラマンスペクトルでは各点でのスペクトルには大きな差異は観測されなかった。この結果は、通常のラマンスペクトルでは空間分解能がそれほど高くないため、比較的大きな範囲からのスペクトルの平均値を取ることになり、微細な変化は平均に埋もれてしまったのではないかと考えられる。

次に、ラマンスペクトルと同じ点での TERS スペクトルの結果を figure3 に示す。TERS スペクトルの結果からは主にカーボンナノチューブのシグナル (1604  $\text{cm}^{-1}$ , 1354 $\text{cm}^{-1}$ ) と、ポリマーのピークの一部 (3064  $\text{cm}^{-1}$ : aromatic C-H, 2990  $\text{cm}^{-1}$ : Vinyl, 1668  $\text{cm}^{-1}$ : Trans C=C, 1641  $\text{cm}^{-1}$ : cis C=C) が増強されているのが観測された。また、各測定点のスペクトルを比較すると、場所によってスペクトル形状が大きく変化するのが観測された。この結果より、TERS スペクトルを用いることでポリマーナノコンポジット中の微小領域からのスペクトルを測定できたものと考えている。

スペクトルを詳しく検討した結果、おもにカーボンナノチューブに由来するピークが強く観測される点と、ポリマーに由来するピークが強く観測される点とに分けることができた。この結果について、カーボンナノチューブ由来のピークの変化は、おもにカーボンナノチューブのナノコンポジット中での分散度合いを表すものと考えられる。この結果は、チップ増強ラマンの空間分解能の高さを示唆する結果である。また、ポリマーのスペクトル変化を詳しく検討すると、ポリマー中のビニル基(2990  $\text{cm}^{-1}$ )、二重結合(1668  $\text{cm}^{-1}$ : 1641  $\text{cm}^{-1}$ )に由来するバンドと芳香族 C-H のバンド (3064  $\text{cm}^{-1}$ ) の強度比率が場所によって大きく変化することがわかった。この変化については、カーボンナノチューブとポリマー中の二重結合、芳香環が何らかの相互作用を起しているのではないかと考えられる。

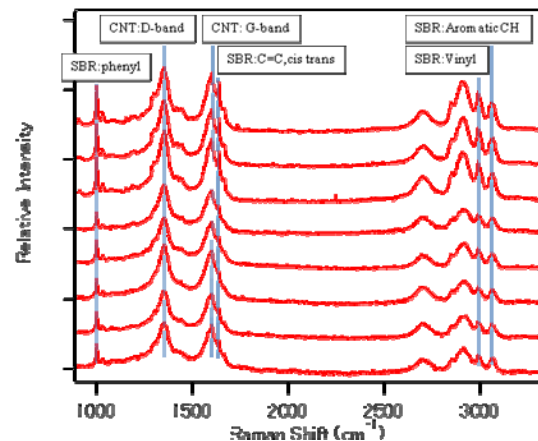


Figure 2. Raman spectra of SBR/MWCNT nanocomposites at each point

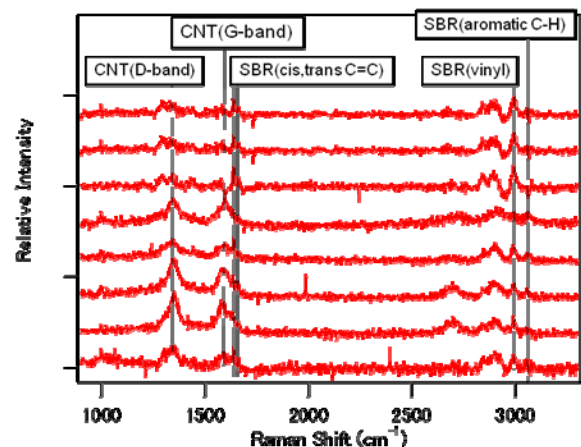


Figure 3. TERS spectra of SBR/MWCNT nanocomposites at each point

## Si(110)-16×2 清浄表面の最安定構造モデル

(愛媛大学\*, KEK-PF\*\*)

○垣内拓大\*, 久保田裕之\*, 田原雅士\*, 間瀬一彦\*\*, 長岡伸一\*

**【序】** Si(110)-16×2 清浄表面は、エレクトロマイグレーションを用いることによって単一ドメイン構造を示し、これが他の面に比べ高い電荷移動度効率を示すことから新規デバイスの基板として注目が集まっている [1]。近年、Si(110)-16×2 清浄表面の最安定構造モデルがいくつか提唱され、最も有力視されているモデルとして N. D. Kim らが提唱した“adatom-tetramer-interstitial (ATI) モデル [2]”と、坂本らが提唱した“adatom-buckling (AB) モデル [3]”がある。そこで、本研究では、非常に表面敏感な光電子・オージェ電子コインシデンス分光法 (Photoelectron – Auger-electron coincidence spectroscopy : PEACS) を用いて Si(110)-16×2 清浄表面の表面原子配列モデルを検討した。

**【実験】** Si(110)-16×2 の単一ドメインは、超高真空下で次のように作製した。(1) Si(110) ウエハーを $[1\bar{1}2]$ 方向に (横×縦=2×30 mm) に切り出し、アセトン、硝酸、純水の順に洗浄した。(2) Si(110)表面上の酸化物や汚染物質は、ウエハーを 1400 K 以上に加熱することで取り除いた。(3) 最後に、1523 K でフラッシングした後、1200 K で 2 秒間アニーリング、60 秒かけて 927 K まで温度を下げ 30 秒間のアニーリング、さらに 827 K で 10 分間のアニーリングを行うことで作製し、16 × 2 構造は、低速電子線回折 (LEED) で確認した。

光電子、オージェ電子スペクトル (PES、AES) および、Si  $L_{23}VV$  オージェ電子をトリガーとして測定した Si 2*p* 光電子スペクトル (Si-2*p*-Si- $L_{23}VV$  PEACS) の測定は、Photon Factory のビームライン 12A に超高真空槽 (到達圧力:  $2.3 \times 10^{-8}$  Pa) を設置し、電子-電子-イオンコインシデンス (EEICO) 分光装置 [4] を設置して行った。EEICO 分光装置は、同軸対象鏡型電子エネルギー分析器 (ASMA) とダブルパス円筒鏡型電子エネルギー分析器 (DP-CMA) 等から構成されている。軟 X 線放射光 (SR) は、表面法線方向  $84^\circ$  より入射し、エネルギー ( $h\nu$ ) は 130 eV に設定した。測定前後における Si(110)-16×2 清浄表面の汚染は、Si 2*p* 光電子スペクトルおよび LEED で確認し、無視できる程度であった。

**【結果と考察】** 図 1 は、Si(110)-16×2 清浄表面の Si  $L_{23}VV$  AES である。図中の破線(a)-(d)は、Si-2*p*-Si- $L_{23}VV$  PEACS 測定のトリガーシグナルとした Si  $L_{23}VV$  オージェ電子の運動エネルギー ( $AeKE$ ) 位置である。図 2 は、同試料の(a) Si 2*p* 光電子スペクトル (実線+■) と(b) トリガーシグ

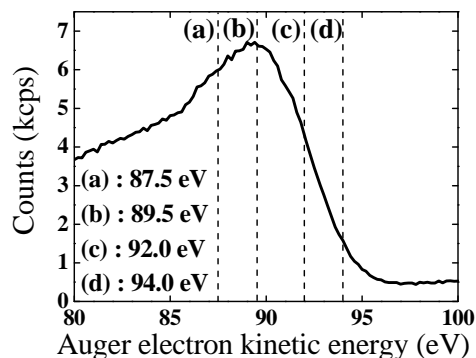


図 1. Si(110)-16×2 清浄表面の Si  $L_{23}VV$  オージェ電子スペクトル。

ナルの  $AeKE$  が 89.5 eV のときに得られた  $Si-2p-Si-L_{23}VV$  PEACS (■) である。両スペクトルともに文献を参照し、Voigt 関数を用いて基板 (bulk) サイトと 5 つの表面サイト (SC1-5) に分離した [2, 3]。トリガーの  $AeKE$  が 87.5、92.0 および、94.0 eV の結果についても同様のフィッティングを行った。それぞれのスペクトルについて、全ピーク面積に対する Bulk および SC1-5 成分の占有率を求めて、表 1 にまとめた。全ての  $Si-2p-Si-L_{23}VV$  PEACS の成分分離の結果を  $Si-2p$  PES のそれと比較すると、Bulk と SC3 サイトの占有率がいずれも減少していることが分かる。これは、SC3 サイトが第 1 層以下の Si サイトであることを示唆している。一方、SC1 と SC5 サイトの占有率は高くなっている。特に、SC5 サイトの占有率は、トリガーシグナルの  $AeKE$  が大きくなるほど顕著に大きくなっていることが分かる。これは、SC1 と SC5 サイトが表面第 1 層のサイトであり、特に、SC5 はフェルミ準位直下に電荷密度を強く持つ表面サイトであることが示唆される。さらに、SC2 と SC4 の占有率を比較すると、一方が増加 (減少) すれば他方が減少 (増加) する関係にあることが分かる。この結果を満たすのは、SC1 が表面第 1 層の ad-atom、SC2 が unsaturated  $\pi$  band chain、SC3 が second layer、SC4 が saturated  $\pi$  band chain、SC5 表面第 1 層目でもっとフェルミ準位側に電荷密度分布を持っている tetramer となっている ATI モデルである [2]。AB モデルでは、本実験結果を満足し難い。よって、 $Si(110)-16\times 2$  清浄表面の最安定構造モデルは、ATI モデルが最適であると考えられる。

表 1.  $Si-2p-Si-L_{23}VV$  PEACS 及び  $Si-2p$  PES のカーブフィッティング結果による各ピーク面積占有率。括弧内の矢印は、 $Si-2p$  PES の各ピークの面積占有率と  $Si-2p-Si-L_{23}VV$  PEACS のそれを比較した時の増減を示している。

Kinetic energy of Si						
$L_{23}VV$ Auger electron taken as trigger signal	Bulk (%)	SC1 (%)	SC2 (%)	SC3 (%)	SC4 (%)	SC5 (%)
87.5 eV	17 (↓)	10 (↑)	18 (—)	19 (↓)	23 (↑)	13 (↑)
89.5 eV	11 (↓)	10 (↑)	26 (↑)	22 (↓)	13 (↓)	18 (↑)
92.0 eV	21 (↓)	8 (↑)	20 (↑)	16 (↓)	13 (↓)	22 (↑)
94.0 eV	10 (↓)	8 (↑)	16 (↓)	21 (↓)	19 (↑)	26 (↑)
$Si-2p$ PES (Singles)	31	5	18	25	15	6

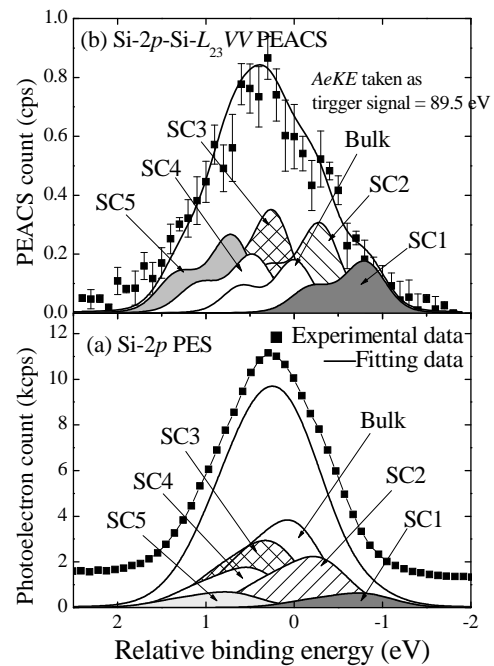


図 2. (a)  $Si(110)-16\times 2$  清浄表面の  $Si-2p$  光電子スペクトル。(b) 同試料の  $Si-2p-Si-L_{23}VV$  PEACS (トリガーとしたオーグ電子の運動エネルギー = 89.5 eV)。

【参考文献】 [1] Y. Yamada *et al.*, 表面科学 **29**, 401 (2008), [2] N. D. Kim *et al.*, Phys. Rev. B **75**, 125209 (2007)., [3] K. Sakamoto *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 045304 (2007)., [4] T. Kakiuchi *et al.* J. Vac. Soc. Jpn. **51**, 749 (2008).

### 【背景】

アルカンチオールに代表される末端にチオール基を有した分子鎖は金基板との親和性が高く、Au(111)面の様な平滑清浄表面では、構造規則性を持った単分子膜を形成する [1]。自己集合化 (self-assembled monolayer: SAM) 膜と呼ばれるその膜構造について、その物性を詳細に理解することは、SAM 膜の機能性材料への応用やその構造安定性を理解する上で重要となる。今回、SAM 膜の機能材料への応用という観点から、Figure 1 に示した 4-[4'-phenylethynyl-(phenylethynyl)]-benzenethiol

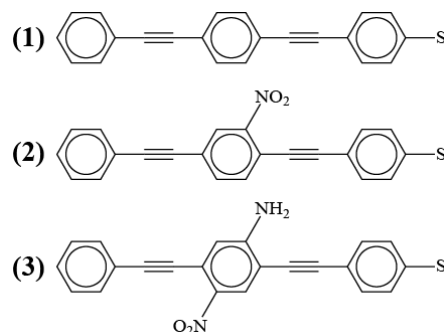


Figure 1. モデル SAM 分子

誘導体分子によって Au(111) 清浄表面上形成した SAM 膜について、置換基の影響による SAM 膜の構造並びに動的性質の相違について古典分子動力学シミュレーション (以下 MD) を用いた解析を行うこととした。本発表では、必要となる力場パラメータ作成と、新しく決定した力場パラメータを用いた SAM 膜の構造・動的性質の解析について報告する。

### 【計算の詳細】

分子力場は CHARMM 力場を採用し、新規に導入する力場パラメータは MP2/6-31G(d) レベルの *ab initio* 法計算で得られた計算結果を元に最適化を行った。Au-S 間相互作用は LJ ポテンシャルを用いて再現した。

Au(111) 表面は 15×16 の 3 層スラブ (720 原子) でモデル化を行った。その Au(111) 表面上に Figure 1 に示した分子を、アルカンチオール SAM 膜で良く知られた  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  の超格子構造で SAM 膜を作成すると、分子鎖の数は 80 となる。本研究では、その理想的 SAM 膜構造から 90% まで膜密度を下げた構造を想定した (分子鎖数=72)。SAM 膜上方は真空層とした。以上までのモデリングの結果、単位胞のサイズは 43.200 [Å] × 39.906 [Å] × 150.00 [Å] となった。

古典 MD 計算の条件であるが、温度一定・体積一定のアンサンブルシミュレーションを行うため、thermostat は Nosé-Hoover chain 法を用い (length = 5)、システム温度は 300K に設定した。時間発展は rRESPA 法を採用し、タイムステップは  $\Delta t_{\text{long}} = 2.0$  fs,  $\Delta t_{\text{middle}} = 1.0$  fs,  $\Delta t_{\text{short}} = 0.2$  fs の multiple-time step とした。非結合相互作用に関して、van der Waals 相互作用計算におけるカットオフ半径は 16 Å とし、電荷相互作用計算は Ewald 法を用いた。サンプリングに関しては、1,200 ps の MD 計算を構造緩和に費やし、その後 4,000 ps のシミュレーションを行い、それを production-run とした。用いた古典 MD 計算プログラムは、産総研ナノシステム部門の Shinoda らによって開発された MPDyn [2] である。

### 【結果と考察】

まず、SAM 膜の平均構造について Figure 2 に (a) 平均膜厚、(b) 分子鎖の傾き角を示す。中心のベンゼン環に置換基を持たない分子鎖 (1) の膜厚は 18.8 Å にピークが現れ、分子鎖の傾き角の

ピーク値は  $0.89(=27.1^\circ)$  となる。他の SAM 膜について、分子鎖(2)は  $20.3 \text{ \AA}$ ,  $1.00(=0.0^\circ)$ 、分子鎖(3)は  $19.9 \text{ \AA}$ ,  $0.97(=14.1^\circ)$  の位置にピークが現れている。参考となる文献値として、分子鎖中心部分の置換基が

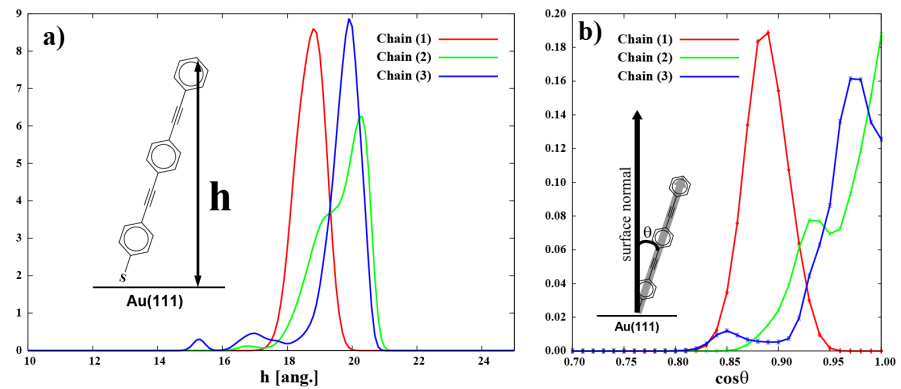


Figure 2. a) SAM 膜の平均膜厚. b) 分子鎖傾き角

無いものや、ニトロ基のみ置換された分子を用いた SAM 膜について比較すると、分子鎖の傾き角は凡そ  $30^\circ$  程度である述べられている[3]。今回の計算結果は、現実より垂直に起立した構造になっている。この実験結果との相違に関しては、主に Au/S 間相互作用や金基板のモデル化が影響しているものと考えられる。

Figure 3 に SAM 膜の動的性質について解析結果を示す。SAM 膜最表面末端炭素原子の面内方向(xy)の平均二乗変位(MSD)解析結果であり、分子鎖(3)で構成された SAM 膜は明らかに横方向の運動性は抑制されていることが見て取れる。分子鎖(3)の構造的特徴は、分子内に水素結合ドナー(NH<sub>2</sub>)とアクセプター(NO<sub>2</sub>)が共存していることにある。このことから、横方向の運動性の抑制は、分子間水素結合形成が影響しているものと考えられる。これに関連して、水素結合ドナー(H)・アクセプター(O)間の動径分布関数解析を行ったものが Figure 4 である。分子間水素結合に寄与するものは、距離的に考えて  $2 \text{ \AA}$  辺りのピークである。  $7 \text{ \AA}$  近傍で見られる分子内の H/N 距離のピークと比較すると、分子間水素結合形成頻度は高いものと推察される。しかしながら、動径分布関数のみでは、水素結合の様な方向性をもつ相互作用を見積もるのに十分な情報を与えないため、引き続き水素結合の形成に関する解析を行うこととしたが、詳細は当日報告したい。

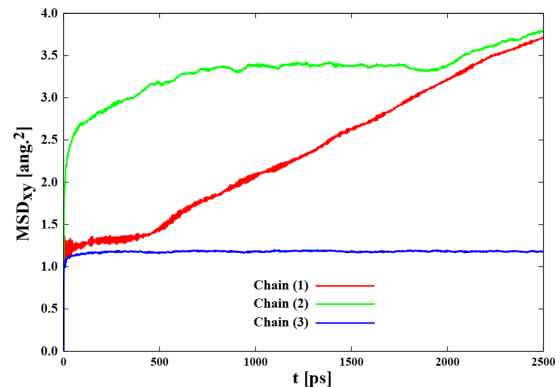


Figure 3. SAM 膜分子末端炭素原子の平均二乗変位(xy面内)

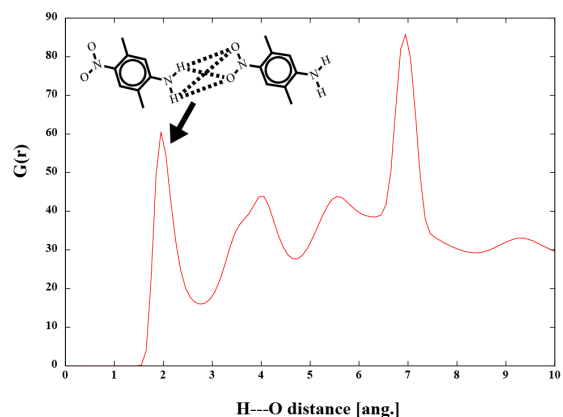


Figure 4. 分子鎖(3)における NH<sub>2</sub>/NO<sub>2</sub> の動径分布関と分子間水素結合のイメージ

[1] A. Ulman, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).

[2] W. Shinoda, et al., *J. Phys. Chem. B* **107**, 14030 (2003).

[3] J. Christopher, et al., *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).



密度汎関数法による金属/エポキシ樹脂界面の接着機構に関する研究  
(九大先導研) ○瀬本 貴之, 辻 雄太, 吉澤 一成

【緒言】接着剤を用いた接合は様々な工業分野で利用されている不可欠な技術である。接着界面に関する多くの研究が行われている一方で、接着がどのような界面相互作用に起因するのかは明らかにされていない。接着界面にはたらく相互作用として機械的結合、静電的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合などが提案されている[1]。この中で水素結合は金属表面での接着相互作用において重要な役割を果たすと報告されている[2]。本研究では、工業的に最も重要な金属材料の一つであるアルミニウムと、その接着に最もよく用いられる接着剤であるエポキシ樹脂との接着機構を分子間相互作用に着目し、理論的に解析を行った。アルミニウムは常温、空气中で容易に酸化され、表面にエントロピー的に安定な $\gamma$ -アルミナ相を形成する。さらに空气中の水分子を速やかに吸着し、表面にヒドロキシル基の層を形成するとされている[3]。エポキシ樹脂は分子内に多数のエーテル基やヒドロキシル基を持ち、これらはアルミナ表面のヒドロキシル基と水素結合を形成し得る。水素結合は、この系の接着で重要な役割を果たすと考えられる。アルミナ表面/エポキシ樹脂界面における接着相互作用の解析にあたって量子化学計算を用いた。量子化学計算では実験的に観測が困難な界面相互作用を原子レベルで解析することができ、接着相互作用を理解する上で非常に重要である。

【計算方法】アルミニウム表面のモデルとして、ヒドロキシル基で被覆された $\gamma$ -アルミナ(001)面を用いた。アルミナ表面とエポキシ樹脂のフラグメントからなる接着モデルの構造を、量子化学計算プログラム CASTEP を用いて最適化した。計算には密度汎関数法の一つである GGA-PBE 法を用い、系には周期境界条件を適用した。接着剤分子を最適構造の位置から表面に対して垂直方向に引き離していき、接着剤-表面間の距離に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットを最小二乗法によりポテンシャル曲線に近似した。ポテンシャル曲線の距離微分から力-距離曲線を求め、その最大値を最大接着力とした。単位面積あたりの接着力、すなわち接着応力を求めるため、ヒドロキシル化された $\gamma$ -アルミナ表面上におけるエポキシ樹脂の被覆率を分子動力学計算により見積もった。計算には分子動力学計算プログラム Discover を用い、アルミナ表面と多数のエポキシ樹脂との相互作用を考慮した。最大接着力と被覆率の積から最大接着応力を求め、接着強度を評価した。

【結果および考察】図 1 に示す接着モデルの最適構造から、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とアルミニウム表面上に存在するヒドロキシル基とが複数の水素結合を形成していることが明らかとなった。O-H 間の距離はいずれも 1.8–2.2 Å の範囲にあった。接着によるエネルギーの安定化は、エポキシ樹脂の繰り返し単位当たり 15.7 kcal/mol であり、水素結合によるもの

と考えると矛盾しない。図2に接着モデルのエネルギー対距離のプロットを示す。このプロットの近似曲線の微分から図3に示す力-距離曲線が得られ、その最大値から最大接着力0.726 nNが得られた。分子動力学計算の結果ヒドロキシル化された $\gamma$ -アルミナ表面上におけるエポキシ樹脂の被覆率は、繰り返し単位当たり0.96 nm<sup>2</sup>であった。最大接着力と被覆率の積から最大応力 $6.3 \times 10^2$  MPaが得られた。この値は引張り試験による値と矛盾しない[4]。以上の結果からアルミニウム/エポキシ樹脂界面の接着が水素結合によるものと示唆される。本研究で用いた方法論は様々な接着系に応用することが可能であり、接着エネルギーや接着強度を理論的に見積もる上で非常に有用である[5]。

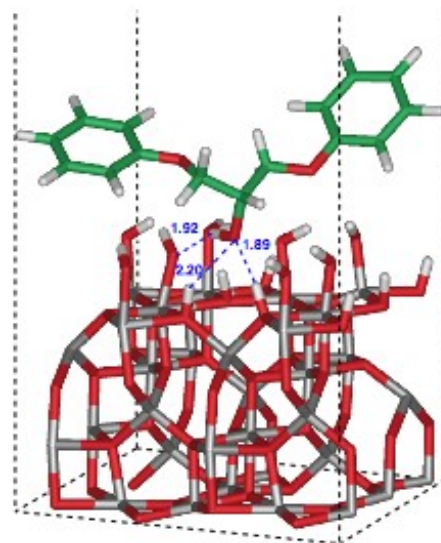


図1. 接着モデルの最適構造

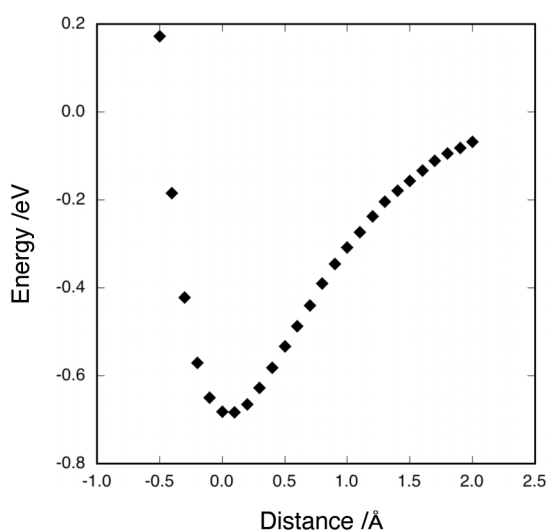


図2. エネルギー対距離プロット

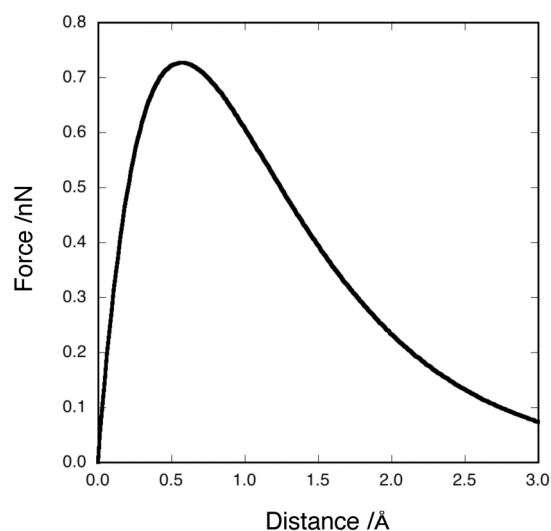


図3. 力-距離曲線

#### 【文献】

- [1] Kinloch, A. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2141.
- [2] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 *68*, 72 (2011).
- [3] Peri, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 211.
- [4] Tsiafis, I.; Bouzakis, K.-D.; Michailidis, N.; Asimakopoulos, A.; Korlos, A. *Ann. Univ. Dunarea Jos Galati, Fasc. XIV* **2005**, *26*, 1224.
- [5] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.

1P055

## 電気化学走査型トンネル顕微鏡による 単一単層カーボンナノチューブの電子状態評価

(北大院理) ○池田 幸択, 高瀬 舞, 保田 諭, 村越 敬

### 【序論】

単層カーボンナノチューブ(Single walled Carbon Nanotube: SWNT)は、電子状態密度が発散した van Hove 特異点を有し、カイラル数によって規定される幾何構造に依存し電子構造が変化することが知られている。これらの特徴を利用し触媒材料などへの応用から多くの注目を集め盛んに研究されている。これまでに、原子レベルの空間分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡(STM)および走査型トンネル分光(STS)測定により、局所構造や電子状態の評価が行われているが、これらは全て大気中あるいは真空中で行われている。このため、電子構造に関して得られる定量的な情報はバンドギャップの値のみに限られており、SWNT のフェルミ準位や van Hove 特異点の絶対準位の知見を得ることは出来ていない。電子構造の絶対準位といった基礎物性の理解は、電子移動反応を伴う電極触媒としての応用技術の構築において大きな知見となり、この分野の発展に大きく寄与することが考えられる。そこで本研究では、測定試料のフェルミ準位を制御可能な、電気化学電位制御下における STM/STS(EC-STM/ECTS)測定系を SWNT に適用し、SWNT の局所的な電子構造だけでなくその絶対準位の評価を試みた。

### 【実験】

サンプルは火炎溶融法により作成した Au(111)ファセットを使用した。ACCVD (Alcohol Catalytic Chemical Vapor Deposition) 法により作成された SWNT を超音波によりジクロロエタン中に孤立分散させた。作成した分散液に Au(111)ファセットを 1 秒間浸漬した後、乾燥させて基板上に単一 SWNT を担持した。分散状態を原子間力顕微鏡(AFM)で確認した後、EC-STM/ECTS 測定を行った。EC-STM/ECTS 測定においては、アピエゾンワックスで被覆した Pt/Ir(80:20)探針を使用した。探針を作用極 1、サンプルを作用極 2、Pt ワイヤを対極、Ag/AgCl を参照極とし、電解質水溶液に 0.1 M NaClO<sub>4</sub>水溶液を用い、バイポテンシオスタットにより探針とサンプルの電位をそれぞれ独立に制御し測定を行った。

### 【結果・考察】

図 1 に作成したサンプルの AFM 像を示す。図中に矢印で示した筋状の輝線が SWNT であり、孤立分散していることがわかる。SWNT の STM 像と Au(111)基板上および SWNT 上で得られた ECTS スペクトルを図 2 に示す。図 2(a)より得られた STM 像において、高さ情報より観察された SWNT の直径は 1.9 nm と求めることが出来た。ECTS 測定ではサンプルの電位を固定(-0.4 V)し、探針の電位を掃引(-0.8 V - +0.1 V)し測定を行った。図 2(b)のスペクトルが Au(111)上で測定した ECTS スペクトル

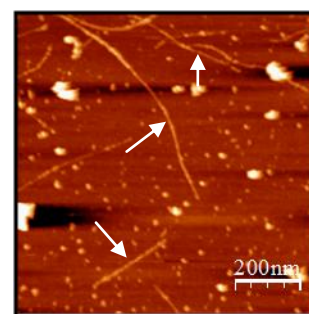


図 1 Au(111)ファセット上に担持した SWNT の AFM 像。

である。Au(111)の金属的な電子構造を反映し、探針-サンプル間の電圧に対してトンネル電流が直線的に比例したスペクトルが得られた。一方、図 2(c)に示すように、SWNT 上では Au(111)上とは異なる形状の ECTS スペクトルが得られた。この ECTS スペクトルを探針の電位で微分することで、SWNT の局所電子状態密度を反映した微分スペクトルを得ることができる (図 2(d))。この図から 0 V および -0.75 V 付近に、SWNT の価電子帯および伝導帯の van Hove 特異点に対応する電子状態密度のピークが観察され、測定 SWNT は半導体的性質を有することが明らかとなった。この結果は、単一 SWNT の局所電子状態密度を室温・電気化学条件下において初めて測定したものである。

観察された電子状態密度のピーク間の電位差から、観察された直径 1.9 nm の単一半導體 SWNT のバンドギャップは、およそ 0.75 eV と見積もられた。また、本研究で観察された van Hove 特異点のピーク幅は、超高真空・極低温条件下で報告された結果と比べ、よりブロード化している。この結果は、室温測定および溶媒和による電子状態密度のブロード化を反映したものと示唆される。

観察された van Hove 特異点に対応するピーク電位と測定時のサンプル電位の関係から、単一の半導體 SWNT のフェルミ準位の絶対電極電位を見積もることが可能である。ピーク電位間の中間に位置する電位は、およそ -0.38 V であることから、観察された単一半導體性 SWNT の、フェルミ準位の絶対電位は 5.02 V と見積もられた。

以上、電気化学制御された溶液下において、単一 SWNT の局所電子状態密度の測定に成功した。また、観察された単一 SWNT のバンドギャップだけでなく、フェルミ準位の絶対電極電位に関する知見も得られた。

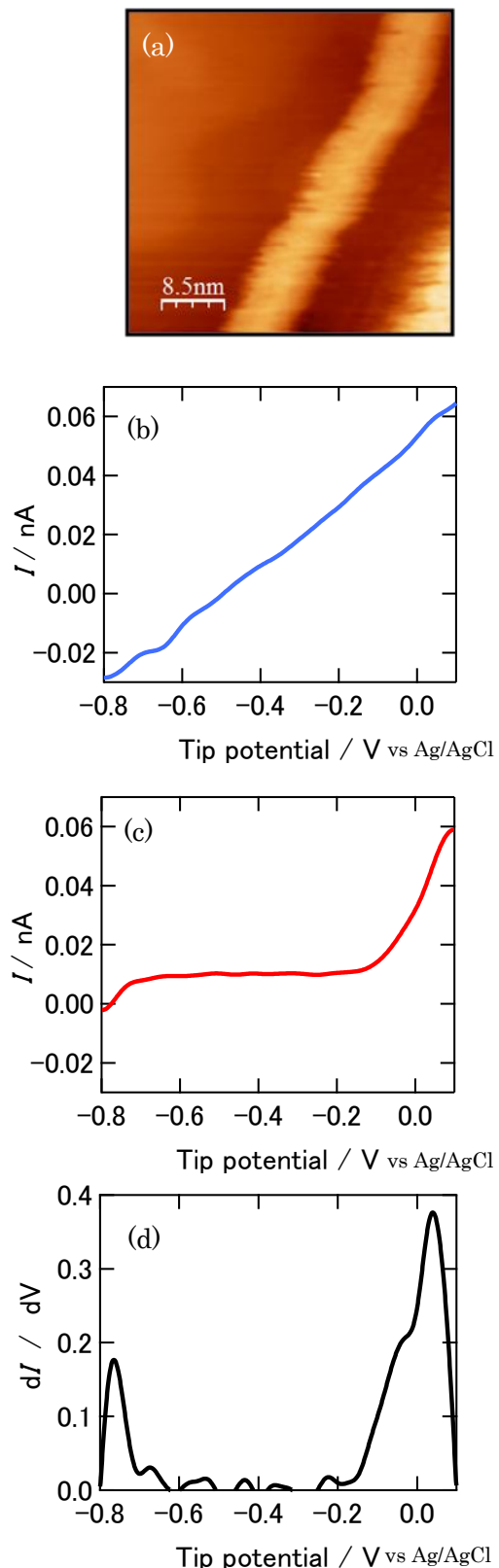


図 2 (a)Au(111)ファセット上に担持した SWNT の EC-STM 像。  $E_{tip} = +0.4$  V,  $E_{sample} = -0.4$  V,  $I_t = 80$  pA。 (b)Au 基板上、(c)SWNT 上で得られた ECTS スペクトル。電位走査範囲  $E_{tip} : -0.8$  V -  $+0.4$  V。 (d)(c)を微分して得られた状態密度。

## 反射干渉顕微鏡による石鹼薄膜化の観測： 画像表示・解析システムの開発

(広島市大院・情報) ○信藤 慎平, 藤原 久志, 石渡 孝

### 1. はじめに

我々の身近にある石鹼膜は、Newton や de Gennes (1991 年ノーベル物理学賞) を魅了した古くて新しい研究対象である<sup>1)</sup>。石鹼膜は、石鹼水にコの字型の金枠を浸し、上方に引き上げることで簡単に作製できる。特に市販の純石鹼 (ミヨシ石鹼製 “無添加 食器洗いせっけん”) を用いて石鹼膜を作製し、その薄膜化を反射干渉顕微鏡で観測すると興味深い模様形成が見られる<sup>2)</sup>。こうした模様形成機構の解明を目指して、界面活性剤としてオレイン酸ナトリウム (純石鹼の典型的な成分) のみを含む水溶液で石鹼膜を作製し、これを観測・解析した。

### 2. 石鹼膜の作成と観測

図 1 に、石鹼膜の反射干渉顕微鏡観測システムの模式図を示す。石鹼膜は 0.1M オレイン酸ナトリウム水溶液に金枠を浸し、自動ステージにより上方に引き上げることで作製した<sup>2)</sup>。反射干渉顕微鏡は、横向きにした金属顕微鏡の落射照明 (405nm) の反射光 (膜の前面と後面から) の干渉像を高速 CCD カメラ (640×480 画素, 8 ビット/画素, 200 枚/秒) に導く形で構成した<sup>3)</sup>。

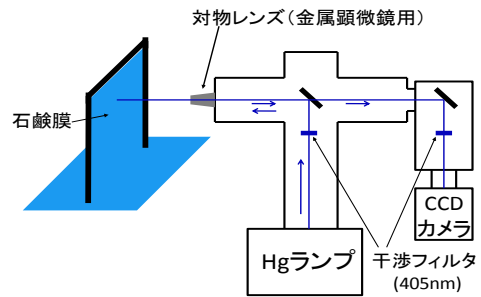


図 1 反射干渉顕微鏡観測システム

### 3. 実験結果

図 2 は、作製した石鹼膜の反射干渉顕微鏡画像である。金枠上昇が完全に停止した時刻を測定開始時刻 (0 s) としている。石鹼膜は上部ほど薄くなる形状で薄膜化していると考えられ、0 s (図 2 a) では膜厚に応じた干渉縞の確認できる。また 12 s (図 2 b) では干渉縞に加えて、画像上部に輝度がほぼ等しい幾つかの領域が見られる。オレイン酸ナトリウム水溶液により作製した石鹼膜では、円形の領域 (図 2 b 上部参照) の成長のみが観測され、複雑な模様形成は見られなかった。

図 3 には、図 2 の×点で示した位置の輝度値の時間変化を示す。金枠引き上げ後より輝度値は増減を繰り返し、さらに 6 s から 7 s 付近で最大となり、それ以降の時間領域では階段状に減少してゆく。さらに、金枠引き上げ後 32 s で石鹼膜が壊れ、以後の輝度値は 0 となった。

### 4. 石鹼膜の厚み解析

石鹼膜による光の干渉の様子を図 4 に示す。図 4 において、石鹼膜に入射した光の一部が石鹼膜の上面 (点 A)

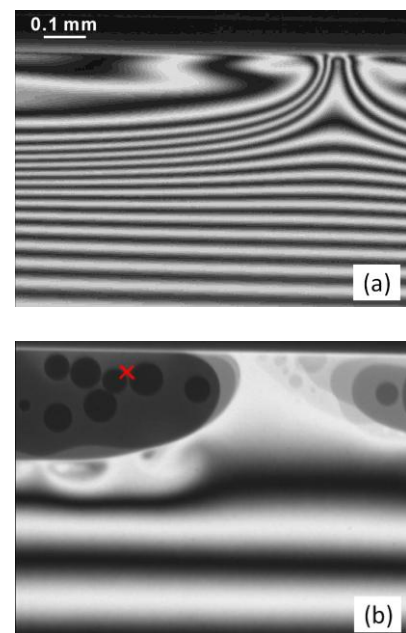


図 2 石鹼膜の反射干渉画像。金枠引き上げ後 (a) 0 s および (b) 12 s。



で反射し、石鹸膜を透過した光の一部が石鹸膜の下面(点 B)で反射する。この 2 つの反射光(点 A の反射光と点 C から現れる光)が干渉することで干渉縞が発生する<sup>4)</sup>。このとき、基本的な電磁理論並びにフレネルの方程式を用いると、反射光の強度(輝度値)  $I_{reflected}$  は

$$I_{reflected} = 4I_{incident} R \sin^2\left(\frac{2\pi}{\lambda} n t_f \cos i\right) \quad \text{①}$$

で表される<sup>4)</sup>。ここで、 $I_{incident}$  は入射光の強度、 $R$  は膜の表面で反射する光の割合、 $\lambda$  は入射光の波長、 $n$  は膜の屈折率(波長 404.7 nm での水の屈折率 1.3428 で近似<sup>5)</sup>)、 $t_f$  は膜の厚みである。なお、本研究は落射照明であるため、角度  $i$ 、 $r$  は共に 0 である。

ここで、①式によれば、 $I_{reflected}$  は 0 と  $4I_{incident} R$  の間で周期的に変化する。しかし、図 3 に示すように、金枠引き上げ後 7 s 以降の時間領域では輝度値は減少するのみである。そこで、この時間領域では、①式より、得られた輝度値から厚みを一意に算出可能である。

この考えに基づき、図 3 の輝度値の時間変化から算出した石鹸膜の厚みの時間変化を図 5 に示す。図 5 より、石鹸膜が階段状の層構造を形成しつつ、時間が経過するにつれて薄膜化している様子が確認できる。このような階段状の層構造形成 (stratification) は、これまでの石鹸膜研究でよく知られている<sup>6)</sup>。

## 5. 今後の予定

今後さらに、石鹸膜分子(界面活性剤)の選択を変えた実験を行い、模様形成の条件を調べる予定である。また現在、反射干渉観測システムにより取得した画像データは 8 ビットデータである。今後は 12 ビットデータを扱う予定であり、より豊かな色階調表現が可能な疑似カラー表現を用いた表示・解析ソフトウェアの開発に取り組んでいる。

### 【参考文献】

- 1) P. G. de Gennes, Jacques Badoz (訳:西成勝好, 大江秀房), 科学は冒険!(1999)
- 2) 森政之、藤原久志、石渡孝、分子構造討論会(東京)、3P177 (2005)
- 3) 藤原久志、池田貴裕、磯部耕兵、石渡孝、分子科学討論会(大阪)、4P049 (2010)
- 4) D. Weaire and S. Hutzler, *The Physics of Foams* (Oxford University Press, New York, 2000)
- 5) 吉村武晃、光情報工学の基礎、29-30 (2000)
- 6) A. A. Sonin and D. Langevin, *Europhys. Lett.* **22**, 271 (1993).

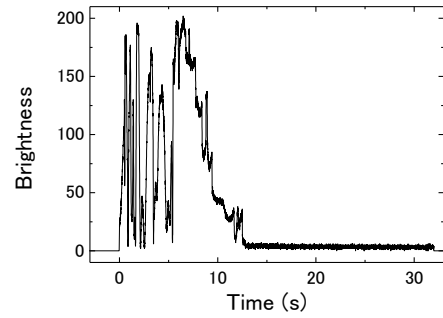


図 3 石鹸膜の反射干渉画像における輝度値の時間変化

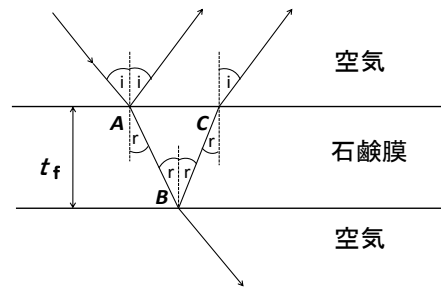


図 4 石鹸膜による光の干渉

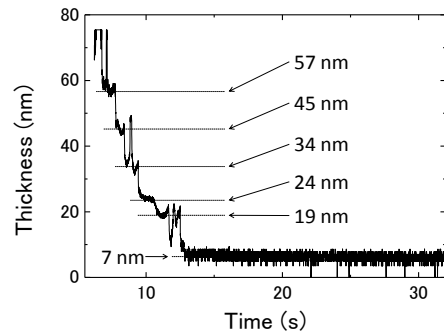


図 5 石鹸膜の厚みの時間変化

## 定量位相顕微鏡の厚み測定分解能の考察

( 広島市大院・情報 )

○磯部 耕兵, 藤原 久志, 石渡 孝

**【序】** 定量位相顕微鏡は、試料透過光の位相情報を定量的に計測可能であり、様々な位相物体（生細胞や有機超薄膜など）の観測に応用できる。本研究では、この顕微鏡の厚み測定分解能を調べるため、任意の干渉縞画像を生成し解析するシミュレーションソフトを開発中である。現段階では、簡単のために1次元の干渉縞データを生成・解析するソフトの開発に取り組んでいる。

**【定量位相顕微鏡の概要】** 定量位相顕微鏡は、図1に示した「定量位相イメージング(QPI)ユニット」<sup>1)</sup>を通常の顕微鏡に接続することで構成可能である。

定量位相顕微鏡の原理は、次の通りである<sup>2)</sup>。まずQPIユニット内の透過型回折格子に顕微鏡による試料像を結像させる。すると結像された試料の物体光は回折格子により複数の光波面に分離される。このとき0次回折光(実線)は物体の位相情報を保持したまま空間フィルタの開口部を通過し、撮像素子上に再結像する。一方、1次回折光(点線)は空間フィルタのピンホールにて点光源に変換され、さらにレンズにて平面参照波となって撮像素子上に再結像する。その結果、図2の干渉縞画像が形成される。

何も物体がない時には、干渉縞は撮像面に等間隔で形成される。そして、位相物体が存在する時には、これを透過した光に位相遅れが生じ、図2の点線内のように縞の位置に変位が生ずる。この変位を解析することで試料透過による位相遅れを算出することが可能である。

**【干渉縞画像からの位相情報の抽出】** 図2の干渉縞画像の位置(x,y)における輝度値をg(x,y)とする。ここで、ある一定のy座標におけるx方向の輝度値変化は以下のように表せる<sup>3)</sup>。

$$g(x,y) = a(x,y) + b(x,y) \cos [2\pi f_0 x + \varphi(x,y)] \quad (1)$$

ここで、 $a(x,y)$ および $b(x,y)$ は光源の光量むらや光学系の不均一性によって生じる空間的な光強度分布である。そして、 $\cos [2\pi f_0 x + \varphi(x,y)]$ が干渉縞に相当する。この時、 $f_0$ が等間隔でなれば干渉縞の空間周波数であり、 $\varphi(x,y)$ が位相物体の厚さに応じた位相遅れである。(1)式からの位相遅れの抽出は次の手順で行う。まず、(1)式を以下のように変形する。

$$g(x,y) = a(x,y) + c(x,y) \exp(2\pi i f_0 x) + c^*(x,y) \exp(-2\pi i f_0 x) \quad (2)$$

$$c(x,y) = (1/2)b(x,y) \exp [i\varphi(x,y)] \quad (3)$$

得られた(2)式に対して、フーリエ変換を行うと、

$$G(f,y) = A(f,y) + C(f-f_0,y) + C^*(f+f_0,y) \quad (4)$$

となり、図3aのフーリエスペクトルを得ることが出来る。次に、スペクトル成分 $C(f-f_0,y)$ を原点へ

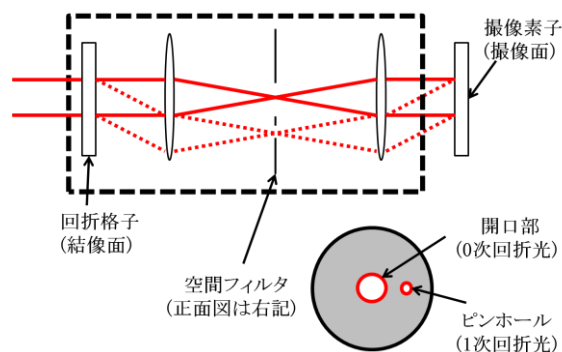


図1 定量位相イメージングユニット

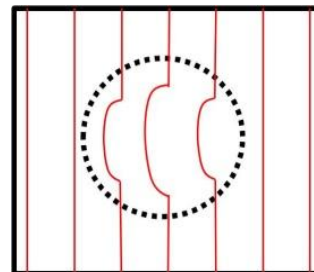


図2 干渉縞画像

移動し (図 3 b 参照)、逆フーリエ変換を行うことで  $c(x, y)$  を求めることが出来る (周波数推移の定理に基づく)。また、この操作により不要成分  $a(x, y)$  を除去できる。

そして、 $c(x, y)$  の実数部 (Re) と虚数部 (Im) は、

$$\text{Re}[c(x, y)] = (1/2)b(x, y)\cos [\varphi(x, y)]$$

$$\text{Im}[c(x, y)] = (1/2)b(x, y)\sin [\varphi(x, y)]$$

となる。これらを用いて、

$$\varphi(x, y) = \tan^{-1}(\text{Im}[c(x, y)]/\text{Re}[c(x, y)]) \quad (5)$$

から位相遅れ  $\varphi(x, y)$  を導くことが出来る。このとき、 $\text{Im}[c(x, y)]/\text{Re}[c(x, y)]$  の除算により、不要成分  $b(x, y)$  が除去できることに注意する。

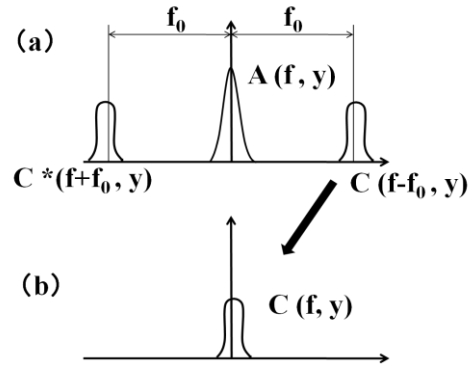


図 3 (a) 干渉縞のフーリエスペクトル (b) スペクトル成分  $C(f - f_0, y)$  の原点への移動

**【干渉縞解析のシミュレーション】** 今回のシミュレーションでは、干渉縞画像を撮影するカメラの 1 画素あたりのビット深度 (8, 10, 12bit) と厚み測定分解能の関係を調べた。

まず、解析用の仮想干渉縞の強度分布  $g(x, y)$  を計算する。このとき、干渉縞画像は水平方向 512 画素のカメラで撮影するものと想定する。干渉縞の空間周波数  $f_0$  は、今までの定量位相顕微鏡の仕様に基づき  $1/8$  (cycle/pixel) とした。

次に  $\varphi(x, y)$  を計算するにあたって、試料として図 4 のサンプル位相物体 (水) を仮定した。この位相物体の透過光は、膜厚が厚い部分では膜厚差  $\Delta d$  に応じた位相遅れ  $\Delta\varphi$  が生じる。この  $\Delta\varphi$  は、水と空気の屈折率を用いて (6) 式より算出する。

$$\Delta\varphi = 2\pi(n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{air}})\Delta d/\lambda \quad (6)$$

ここで、 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{air}}$  は水及び空気の屈折率であり、 $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.3305$ ,  $n_{\text{air}} = 1.0002759$  という値を用いた<sup>4)</sup>。そして、 $\varphi(127, y) \sim \varphi(383, y) = 0$  とし、他の  $\varphi(x, y)$  の値を  $\Delta\varphi$  とした。以上の条件に基づき、ビット深度を変化させて  $g(x, y)$  を計算した。そして得られた仮想干渉縞を上述の方法で解析し、厚み測定分解能について調べた。

図 5 に、位相物体の膜厚差を  $d = 1$  (nm) とした場合の結果を示す。ここでは、得られた位相遅れ  $\varphi(x, y)$  を膜厚差に換算している。

図 5 の結果より、量子化された輝度値  $g(x, y)$  から位相物体の厚みの変化を nm オーダーで追うには、少なくともビット深度 10bit が必要と考えられる。

**【参考文献および情報】**

1) <http://www.piphotonics.co.jp/qpm/unit.html>

2) 藤原久志、石渡孝、池田貴裕、洲崎悦子 第 3 回分子科学討論会 1P099 (2009)

3) Takeda et al. *J.Opt.Soc.Am* **72**, 156 (1982)

4) 国立天文台編, 理科年表 (丸善, 東京, 1999)

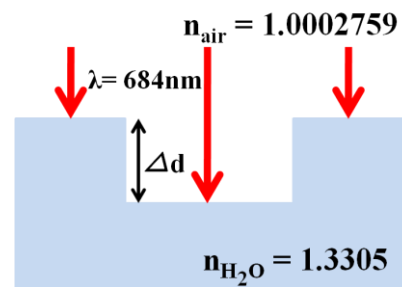


図 4 サンプル位相物体

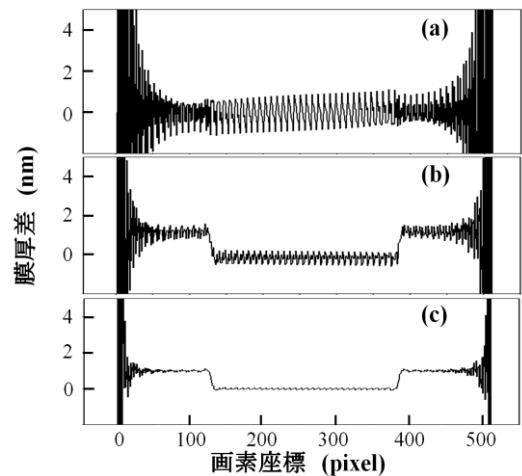


図 5 1 画素あたりのビット深度と干渉縞解析の結果 : (a) 8bit, (b) 10bit, (c) 12bit

1P058

昇温脱離分光法による金属基板上に作製した  
オクタンチオール自己組織化単分子膜の熱脱離過程の研究

(理研揺律機能\*、東工大院総合理工\*\*、漢陽大化学\*\*\*)

○伊藤 英輔\*、伊藤 裕美\*、林 智広\*\*、Hungu Kang\*\*\*, Jaegeun Noh\*\*\*, 原 正彦\*\*

**【序】**有機自己組織化単分子膜(SAM)は電極基板の表面・界面の機能修飾に優れており、電子デバイスやセンサーなどの応用への期待が高まっている。金上のアルカンチオール SAM は代表的な SAM であり、その吸着構造、膜成長過程、表面物性はこれまでに広く研究されてきた。昇温脱離分析法(TDS)は吸着分子の吸着状態を調べる有用な手法で、最近、分子の吸着状態を調べるためにこの手法の SAM への適用が広まっている。

本研究では、銀や銅基板上のオクタンチオール (OT) SAM の熱脱離過程を観測し、金基板上の SAM の TDS と比較し、熱脱離過程の基板依存性を調べた。また、吸着状態の研究で広く用いられている金 (111) 基板と多結晶の金基板上の SAM も計測し、表面形状による熱脱離過程の影響についても議論した。

**【実験】**各種金属基板はマイカ上に真空蒸着法にて成膜した。膜厚は約 100nm とし、表面酸化の影響をできるだけ取り除くために真空装置より取り出した後、直ちに SAM 形成をおこなった。金(111)基板は成膜中にマイカ基板を 300℃に加熱しながら蒸着することで作製した。1mM エタノール溶液に約 1 日漬けた後、エタノール溶媒にて十分にリンスした。

SAM 膜の形成は X 線光電子分光法(XPS)より確認した。角度分解型 XPS 装置 (ThetaProbe; サーマフィッシャーサイエンティフィック社) にて測定をおこなった。光電子の取り込み角は 23° ~83° で、Al  $K_{\alpha}$  単色光源を励起源とした。TDS 測定は昇温脱離分析装置 (WA-1000S; 電子科学株式会社) にておこなった。試料加熱前の真空度は  $2 \times 10^{-9}$  Torr 以下で、昇温レートは 1 K/s とした。

**【結果と考察】**金と硫黄原子の化学結合の形成は S2p XPS スペクトルから確認した。金と銀の S2p(3/2)ピーク位置は 162.0 eV で、これまでに報告されている結果と一致した。一方で、銅基板ではこれよりやや高エネルギー側の 162.5 eV であった。これは銅基板と硫黄の結合はよりイオン結合性が強く[1]、硫黄原子が負の電荷を帯びたためと考えられる。

図 1 に金(111)基板上に吸着した OT SAM の TDS スペクトルを示す。OT 分子の脱離過程を議論する際に、これまでに報告のある 3 種類のフラグメント[2]に着目した。脱離の初期段階でチオール分子は金上で二量化反応し、ジスルフィド( $m/e=290$ )の脱離が 400K 付近に観測される。これまでにこの二量化反応は分子が密にパッキングした状態で起こることが確認されている[2]。その後、残った吸着分子の密度が下がることでジスルフィドの脱離が起こらなくなると、450K 付近に親分子のチオール( $m/e=146$ )や水素が抜けたスルフィド ( $m/e=145$ )が検出される。

室温での蒸着によって製膜した多結晶金基板上の OT SAM の TDS スペクトルを図 2 に示す。チオールとスルフィドの脱離は Au(111) 上の SAM と同様のスペクトル形状を示し、これらの脱離が金と硫黄の結合が切れることにより、起こっていると考えられる。これに対し、ダイマーの脱離の様子は異なり、高温側に強い脱離ピークが観測された。この結果は金上のアルカンチオールの二量化反応は基板の表面形状に大きく依存することを示している。

図 3 に銀上に作製した OT SAM の TDS スペクトルを示す。銀上や銅の上でも二量化反応によるジスルフィドの脱離を観測したが、銀、銅の順でその脱離強度は弱くなった。銅の上で最も弱いのは、銅と硫黄原子との結合が強いため、硫黄原子同士の結合が妨げられているためと考えている。

チオールやスルフィドの脱離温度も基板の種類を変えることで異なり、銀基板上で最も高く銅基板が最も低い温度で脱離した(Ag>Au>Cu)。これは基板と分子の結合強度が基板によって異なるためと考えられるが、理論計算にて報告されている結合強度の大きさの順序(Cu>Ag>Au)[1]とは一致せず、アルカンチオール分子の熱脱離は単純に金属と硫黄原子の化学結合の強さだけを反映しているのではなく、吸着サイトや分子の吸着構造に依存する、と考えられる。

## 参考文献

- [1] F. P. Cometto, et al., J. Phys. Chem. B **109** (2005) 21737.
- [2] E. Ito, J. Noh, and M. Hara, Chem. Phys. Lett. **462** (2008) 209, & T. Hayashi et al., J. Phys. Chem. C **43** (2009) 18795.

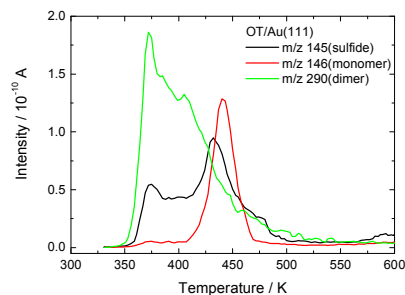


図 1 Au(111)基板上の OT SAM の TDS スペクトル

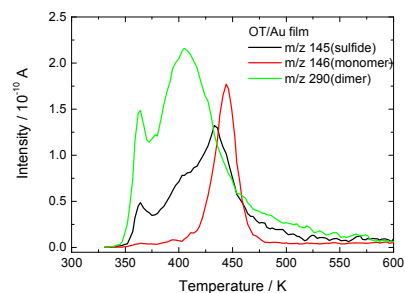


図 2 多結晶 Au 基板上の OT SAM の TDS スペクトル

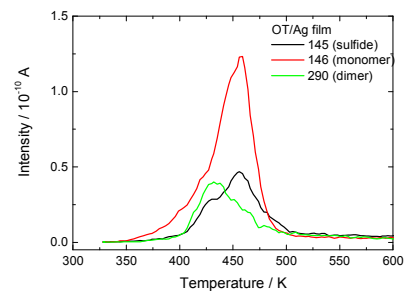


図 3 多結晶 Ag 基板上の OT SAM の TDS スペクトル



## 振動分光法による N719 色素の ナノ多孔質酸化チタン上での吸着ダイナミクスの調査

(静大院・工) ○周藤要、昆野昭則、川田善正、田坂茂、杉田篤史

### 序

色素増感型太陽電池は、安価で高性能な起電力発電システムへの応用として注目されている。光起電力システムとして動作する場合の基本原  
理は、色素によって吸収された光エネルギーが半導体性を示す  $\text{TiO}_2$  へと  
伝達することである。ゆえに、発電効率はナノ粒子状  $\text{TiO}_2$  表面への色素  
の吸着方法に大きく依存する。これまでは十分に長い時間で  $\text{TiO}_2$  に色素  
を吸着させた平衡状態の系に関する研究が中心であり、吸着の途中段階  
における色素-ナノ粒子状  $\text{TiO}_2$  の界面挙動について言及していないのが  
現状である。吸着ダイナミクスの理解は更なる高効率の吸着プロセスや  
新たな色素の設計を行う上で有益な情報を与えることから、この問題を解決することは重要である。

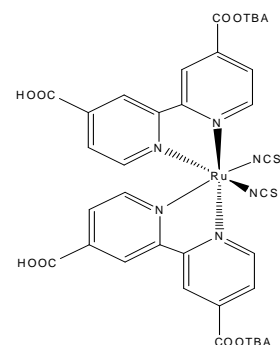


図 1: N719 の構造

本研究では、浸透時間の異なる様々な色素-ナノ粒子状  $\text{TiO}_2$  についての共鳴ラマン散乱分光法及び  
赤外吸収分光法について調査することでこの研究の解決を目指した。ここで色素が十分に吸着され単  
分子膜を形成する前の試料は吸着の途中段階の状態を反映しているものと仮定した。この実験では、  
最も高効率な光発電変換システムを実現するための増感色素としてよく知られているものの 1 つであ  
る bis(tetrabutylammonium)[cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4-carboxylate-4'-carboxylic acid)-  
ruthenium(II)](N719; 図 1) を選択した。N719 色素-ナノ多孔質  $\text{TiO}_2$  の吸着に関するこれまでの研究  
では、カルボキシル基もしくはカルボキシラート基と  $\text{TiO}_2$  との吸着に注目している。この研究でもこ  
れらの結合の過渡的な振る舞いについて注目した。

### 実験

測定用試料は次の手順で作成した。第一に  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Si}$  基板上に積層した粒子状の  $\text{TiO}_2$  をスクリー  
ン印刷によってペーストした。ここで前者の基板はラマン散乱分光のため、後者の基板は赤外吸収分  
光のために用いた。 $\text{TiO}_2$  ペーストは加熱乾燥させた後、焼結を行った。続いて作製したそれぞれの基  
板をエタノール溶媒中で N719 色素の増感を行った。その際、基板を色素溶液に浸す時間を調整するこ  
とにより酸化チタン上に吸着する色素量を制御した。共鳴ラマン散乱分光は自作のラマン散乱分光計  
によって測定した。励起光源は  $\text{Ar}^+$  レーザーより発振する 514.5 nm の発振線である。ラマン散乱スペ  
クトルはマルチチャンネル分光器によって波長分解し、液体窒素冷却 CCD カメラによって検出した。  
FTIR スペクトルは顕微赤外分光装置による透過測定により測定した。

### 結果と考察

図 2、3 は N719 powder 及び酸化チタン界面に吸着した N719 色素の各浸透時間でのラマン散乱スペ  
クトル及び FTIR スペクトルを示す。いずれのスペクトルからも  $1542 \text{ cm}^{-1}$  のビピリジル環の信号が見  
られる。ビピリジル環は  $\text{TiO}_2$  と直接相互作用しないため、このラマン散乱信号の強度は吸着挙動にあ

まり依存しないものであり、TiO<sub>2</sub>表面へのN719色素の吸着量を反映している。したがって、この吸収バンドの強度はナノ多孔質TiO<sub>2</sub>表面へのN719色素の吸着量に比例しており、吸着量の時間変化を示すよい指標を示す。1542 cm<sup>-1</sup>における赤外吸収及びラマン散乱信号ともに指数関数的な変化をし、時定数は $\tau=20$  minと決定された。ラマン散乱分光と赤外吸収分光で基板の違いがあるにも関わらず、2つの実験で決定された吸着時間はほぼ一致していた。したがって、これら2つの時定数は基板の違いにより影響は見られないものと言える。

赤外吸収スペクトルにおける $\sim 1370$  cm<sup>-1</sup>及び $\sim 1610$  cm<sup>-1</sup>の吸収バンドはそれぞれCOO<sup>-</sup>対称及び非対称伸縮振動モードである。これらのグループが吸着する場合の配座は様々な形態が考えられる。 $\sim 1370$  cm<sup>-1</sup>のCOO<sup>-</sup>対称伸縮振動及び $\sim 1610$  cm<sup>-1</sup>のCOO<sup>-</sup>反対称伸縮振動はこれらの吸着の振る舞いに敏感に反映する。これらの2つの吸収バンドのピーク周波数差はTiO<sub>2</sub>とN719色素の間の吸着形態を判断する良い指標としてしばしば用いられる。 $\Delta\nu_{ads}$ 及び $\Delta\nu_{salt}$ をそれぞれTiO<sub>2</sub>表面に吸着したカルボキシラートイオンの固体状態に関するものとする。 $\Delta\nu_{ads} > \Delta\nu_{salt}$ のときカルボキシラートの2個の酸素原子のうち1個がTi原子に吸着する単座配位を、 $\Delta\nu_{ads} < \Delta\nu_{salt}$ のとき、カルボキシラートの2個の酸素原子のいずれもがTi原子に吸着する二座配位もしくは架橋構造である。ここで粉末状態、すなわち固体状態の赤外吸収スペクトルは $\Delta\nu_{salt}=243$ cm<sup>-1</sup>であった。

図4は、 $\Delta\nu_{ads}$ の浸透時間に対する依存性を示す。

$\Delta\nu_{ads}$ は浸透時間が長くなるのに従い、低周波数側にシフトしていく様子が分かる。浸透時間が短いときには $\Delta\nu_{ads} > \Delta\nu_{salt}$ が成り立ち、単座結合が優勢である。浸透時間が長くなると $\Delta\nu_{ads} < \Delta\nu_{salt}$ が成り立ち、二座もしくは架橋結合へ変化していく。曲線の変化を指数関数によって再現すると、その時定数は $\tau=10$  minであった。ビピリジル環に関するラマン散乱及び赤外吸収の信号の浸透時間に対する依存性からTiO<sub>2</sub>表面へN719の単分子層を覆いつくすための次定数は20 minであった。このことは吸着直後にカルボキシラートは準安定な単座配座をとり、しばらく時間が経過するとより安定な二座配座もしくは架橋配座へとシフトしていくことを示す。つまり、N719色素の吸着過程は2つの段階を経て最も安定な吸着状態へと推移するものと言える。

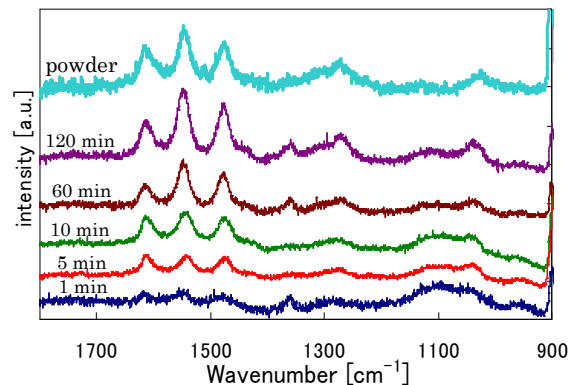


図2: N719のラマンスペクトル

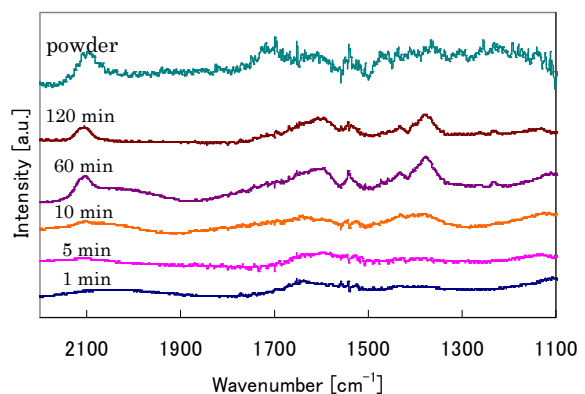


図3: N719のFT-IR スペクトル

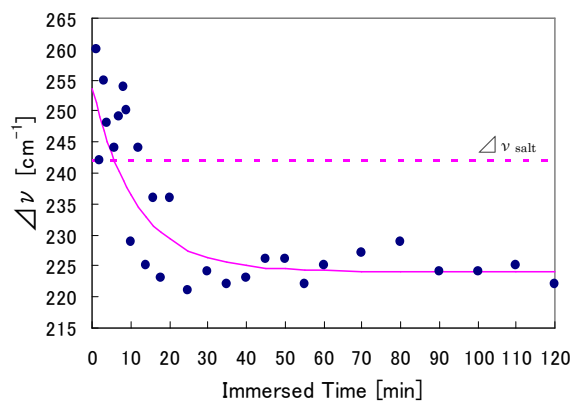


図4:  $\Delta\nu$ の時間変化

NLO 色素をドーブしたアクリロニトリル含有  
メチルメタクリレートコポリマー薄膜の二次非線形光学効果

(静大院・工)○玉木靖章、加藤崇紘、間瀬暢之、川田義正、田坂茂、杉田篤史

序

高分子非線形光学(NLO)材料は波長変換素子、光スイッチ等のオプトロニクス応用の観点から古くから研究されてきた。高分子 NLO 材料の構成は光との相互作用を担う分子超分極率の大きな NLO 色素分子とそれを保持するアモルファス性高分子で構成されるホスト-ゲスト型構造をとることが多い。高分子 NLO 材料は通常、そのままでは二次 NLO 活性を示さず、高電圧を印加して NLO 色素分子をポーリングして、分極配向して分極構造を誘起する必要がある。しかし、ポーリングでは $\sim$ kV/mm という高電圧を印加するためしばしば絶縁破壊を生じ、素子の大面積化、大体積化は困難である。

我々は以前の研究においてゲスト材料としてアモルファス性高分子強誘電体であるポリシアノフェニレンスルフィドを利用するとポーリングを行うことなく二次 NLO 活性を誘起することができることをについて紹介した【1】。この高分子は高分子鎖にシアノ基を有しており、ガラス転移温度( $T_g$ )より高温で高分子鎖のコンフォメーションが再配向する際に外部電場を印加することなく分極構造を自発的に形成することが特徴である。我々が無電界ポーリングと名付けたこの現象では表面エネルギー差による内部電場により高分子の双極子が配向分極することによるものと考えている。しかし、PCPS は結晶性が高いため、NLO 色素と複合化した際に高濃度に均一に分散できない点が問題である。本研究では有機ガラスとして用いられているポリメチルメタクリレートにシアノ基を導入することについて検討する。アクリロニトリル(AN)とメチルメタクリレート(MMA)を共重合したコポリマー(Poly-(AN-MMA)(Figure1))を合成し、NLO 色素と複合化した薄膜の二次 NLO 感受率について調査した。

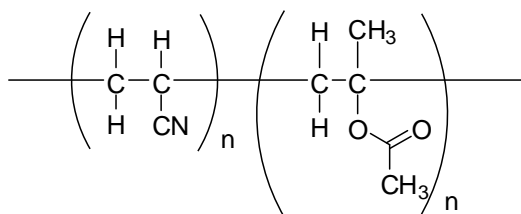


Figure1 Poly-(AN-MMA)の構造

実験

Poly-(AN-MMA)はスラリー法により重合した。高分子鎖中の構成比は AN:MMA=1:4 である。NLO 色素として汎用色素ディスパースレッド 1(DR1)を用いた。DR1 のドーブ率は 10wt%とした。DR1 をドーブした Poly-(AN-MMA)薄膜は膜厚が 2nm の金薄膜をコートされたガラス基板上にキャスト法によって作成した。ここで金薄膜は無電界ポーリングのために必要なものである。すなわち、薄膜は高い表面エネルギーの金と低い表面エネルギーの空気によって挟まれており、この表面エネルギー差による内部電場を無電界ポーリングのための駆動力として利用する。高分子膜の膜厚は溶液の濃度、回転数によって調整し 100~2000nm の間である。試料の二次非線形光学活性は SHG 法によって測定した。励起源はチタン-サファイア再生増幅器より発生する光パルス(波長 800nm, パルスエネルギー 0.5mJ, 繰り返し周波数 1kHz, パルス幅 50fs)である。励起光の偏光は $\lambda/2$ 板によって調整し、SH 光の偏光はグランテラプリズムによって分解した。SHG 光は色ガラスフィルターによって波長分解した後、光電子増倍管によって検出した。

結果・考察

Figure2 は温度変化率 3°C/min でアニーリングを行った過程での SHG 強度の温度依存性について示す。励起光の試料に対する入射角度は 45°、励起光の偏光は *p*-偏光、SHG 光は *p*-偏光の条件で測定した。ポリマーの膜厚は 440nm であった。Poly-(AN-MMA)の  $T_g$ は約 100°Cである。昇温過程では  $T_g$ を越えると急激に SHG 強度が上昇していることがわかる。これは高分子鎖の緩和により分極構造が自発的に形成されたと考えられる。また、降温過程では SHG 強度の減少が見られるが、初期状態よりも大きい SHG 強度が維持されていることがわかる。この結果は Poly-(AN-MMA)中でアニーリングするだけで、NLO 色素が配向し、SHG 活性を発現することを示すものである。

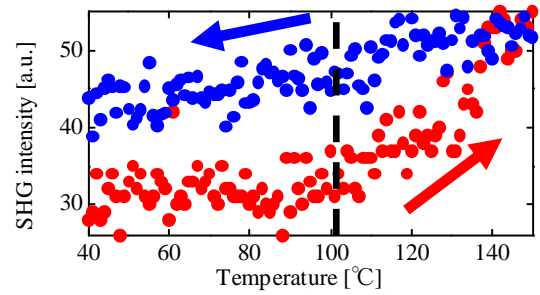


Figure2 SHG 強度の温度依存性

次に、SHG 光の強度を様々な励起光の偏光  $\gamma_p$  の条件で測定した結果について Figure3 に示す。*p*-偏光した SHG 光を検出し、膜厚 680nm の試料を用いた。励起光の偏光が  $\chi_p=0^\circ$  のとき最大値、 $\chi_p=45^\circ$  のときに最小値をとる。この SHG 強度の偏光依存性は梶川らの研究において LB 膜における SHG 光に対する励起光の偏光角度に対する依存性とよく類似する【2】。梶川らは NLO 色素が基板に対する法線に対して  $\Theta$  角度だけ傾いていると仮定し、式(1)、(2)によって平均分子傾き角度  $\Theta$  を決定している。本研究の実験結果も同様のモデルでよく再現することができた。

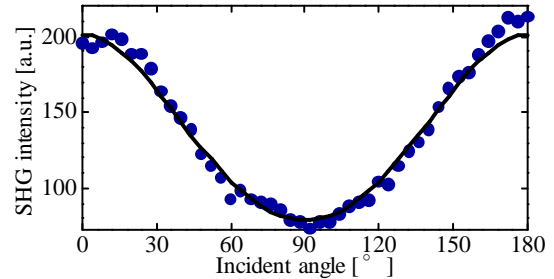


Figure3 SHG 強度の励起光偏光依存性

$$I_{SH}(\gamma_p, 0^\circ) = K \left| \cos^2 \gamma_p (A\chi_{zzz,eff} - B\chi_{izi,eff}) + (C \cos^2 \gamma_p + D \sin^2 \gamma_p) \chi_{zii,eff} \right|^2 \quad (1)$$

$$\tan^2 \Theta = \frac{2}{\chi_{zii}} = \frac{2}{\left( \frac{\epsilon_m(\omega)}{\epsilon_2(\omega)} \right)^2 \left( \chi_{zzz} \right)} \quad (2)$$

Figure4 は傾き角度  $\Theta$  と SHG 強度の膜厚依存性を示す。SHG 強度は膜厚が 900nm 付近で最大となり、それ以上の膜厚では減少している。これに対して傾き角度  $\Theta$  はどのような膜厚でもあまり変化は見られなかった。このことから傾き角度は膜厚に依存せず、ほぼ一定であり、膜厚が 900nm 付近で最も長距離的な分極構造ができていると考えられる。また、膜厚 900nm 以上での SHG 強度の減少は位相整合により SHG 強度の減衰の影響も受けられていると考えられる。

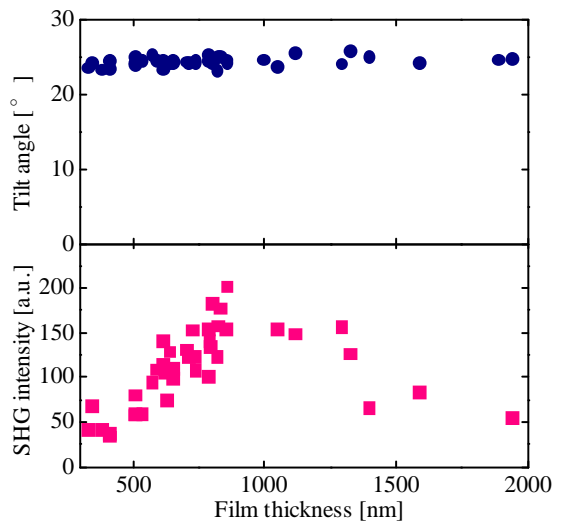


Figure4 SHG 強度と傾き角度の膜厚依存性

参考文献【1】 A.Sugita et al , Chem.Phys.Let , Vol.501 , pp.39 (2010) .

【2】 K.Kajikawa et al , Jpn.J.Appl.Phys Vol.30 , pp.1050 (1991) .