

2D11 柔軟な多孔性錯体におけるヘテロ結晶ドメインのサイズに依存したガス吸着特性

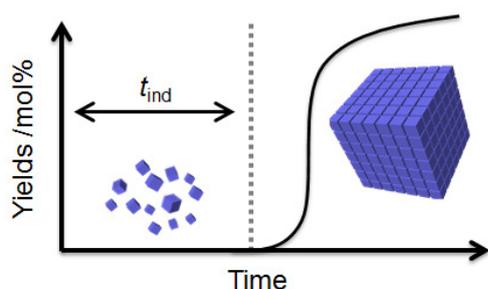
○福島知宏¹、堀毛悟史¹、北川進^{1,2,3}
(京大院工¹、京大 iCeMS²、JST/ERATO³)

【緒言】金属塩と有機配位子の自己集合反応により得られる多孔性錯体は、その高い結晶性に由来した規則的細孔構造を利用し分離、貯蔵、触媒などの機能研究がなされてきた。一方筆者らは多孔性錯体の設計要素として構造ドメインに着目し、多孔性錯体の細孔特性の自在制御をめざし研究を進めている。以前その一環として固溶体型錯体における吸着特性と構造との相関について報告した。^[1] このような固溶体状態ではそれぞれの構成要素が分散し一つの結晶相を形成しているのに対し、性質の異なる複数の構造ドメインを一つの結晶中に有する相分離状態は、化学組成は同様でありながらもしばしば異なる性質を示す。もし多孔性錯体において異なるドメイン構造を有する結晶相を設計・合成することができれば、自在なガス吸着挙動制御、特異なゲスト吸着状態などの細孔特性制御が期待できる。

本発表では2次元シート状構造が積層することによって構築されるインターデジテート型多孔性錯体においてワンポット反応における結晶生成速度の違いを利用することにより、固溶体型、相分離型錯体の合成に成功し、ドメインサイズに依存したガス吸着特性の違いを見いだしたので、報告する。

【実験】 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、disodium-5-nitroisophthate ($\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$)、4,4'-bipyridyl (bpy) を DMF/MeOH 中 70°C で加熱することにより固溶体型錯体 $\{[\text{Zn}_{0.54}\text{Mn}_{0.46}(\text{NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})] \text{DMF} \cdot \text{MeOH}\}_n$ (**1**G) を合成した。また 5-nitroisophthalic acid ($\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$) を用いることにより、相分離型錯体 $\{[\text{Zn}_{0.54}\text{Mn}_{0.46}(\text{NO}_2\text{-ip})(\text{bpy})] \text{DMF} \cdot \text{MeOH}\}_n$ (**2**G) を合成した。X線構造解析、TEM-EDX、SEM-EDX、元素分析により同定を行い、吸着測定を行った。

【結果・考察】固体状粉末結晶として得られる多孔性錯体において、錯体の生成過程において溶液化学種が存在し、誘導時間(t_{ind})のちにバルク錯体結晶の生成が開始する(Scheme 1)。この誘導時間を制御することができれば、1ポット反応においてある時間から異なる錯体を成長させることができるようになり、反応時間から錯体の構造制御が可能となる。錯体前駆体の酸性度を変化させることにより、重合過程における反応性の違いを反映し誘導時間の違いが観測された。具体的には塩基性配位子である $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合、バルク錯体の生成速度が非常に速くなるために、金属種にかかわらず錯体の生成速度が変化せず、一方で酸性配位子である $\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合には金属種に依存してその生成速度、特に誘導時間が非常に大きく異なっていた(Figure 1)。このように錯体の生成速度が前駆錯体の適切な選択により制御が可能となったので、それらにつ



Scheme 1. Schematic representation of crystal formation process of bulk crystals

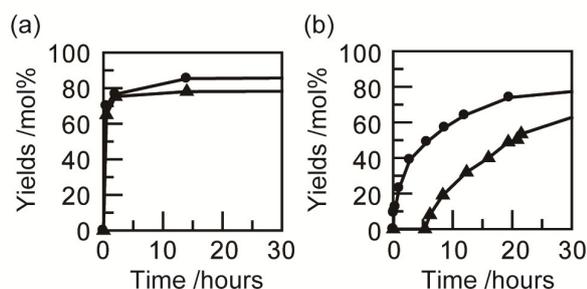


Figure 1. Time-course analysis for bulk crystal formation of Zn complex and Mn complex using (a) $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ and (b) $\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$.

いてそれぞれ 1 ポット反応を行ったところ、生成速度が非常に早い $\text{Na}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合には固溶体型錯体 **1**→G、 $\text{H}_2\text{NO}_2\text{-ip}$ を用いた場合には相分離型錯体 **2**→G の生成が確認された(Figure 2)。

得られた錯体の構造変化について検討をおこなったところ、Zn 錯体、Mn 錯体、**1**、**2** はいずれもガス分子吸着により細孔を有さない非多孔体から多孔体へと柔軟にその構造変化をすることが X 線構造解析により明らかとなった。またこれらの錯体はその構造転移に由来し、ある圧力(P_{go})を境に突然吸着を開始するオープンゲート型の吸着特性を示す。化学組成は同様でありながらもドメイン構造が異なる錯体において、吸着挙動について検討を行ったところ、明確な違いを見いだした(Figure 3)。固溶体型錯体 **1** では $P_{go} = 2.5$ kPa、単位格子あたり MeOH 3 分子の吸着が確認され、Zn 錯体と同様の吸着挙動であり、錯体内部における金属イオンの割合を変化させたところ吸着挙動の変化が観測された。それに対し相分離型錯体 **2** では単位格子あたり MeOH 2.5 分子の吸着が確認され、2 つの親錯体や、固溶体型錯体よりも高い吸着開始圧($P_{go} = 3.71$ kPa)、および急峻な立ち上がりを示した。また金属イオンの割合依存性について検討したところ、吸着挙動の顕著な違いは観測されなかった。このことは 2 種類の秩序化した構造ドメインが一つの結晶相中に含まれることにより、全体の構造柔軟性の協同的効果が発現し、構造の速度論的安定性に影響を与えることを示唆する。熱的、分光学的側面からも検討を行ったので、当日併せて報告を行う。

参考文献

[1] (a) T. Fukushima, S. Horike, S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4820, (b) 第 4 回分子科学討論会 4P052

謝辞 TEM-EDX 測定において、京大 iCeMS の磯田正二客員教授、辻本将彦博士、小林浩和博士にお世話になりましたので、この場を借りて感謝申し上げます。

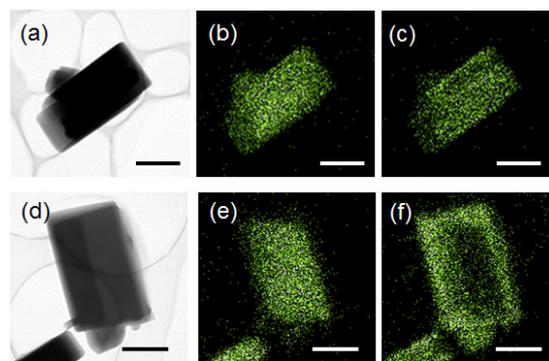


Figure 2. STEM-EDX analysis of **1** and **2**. (a) TEM-images, (b) Zn-K α and (c) Mn-K α elemental mapping for **1**. (d) TEM-images, (e) Zn-K α and (f) Mn-K α elemental mapping for **2**.

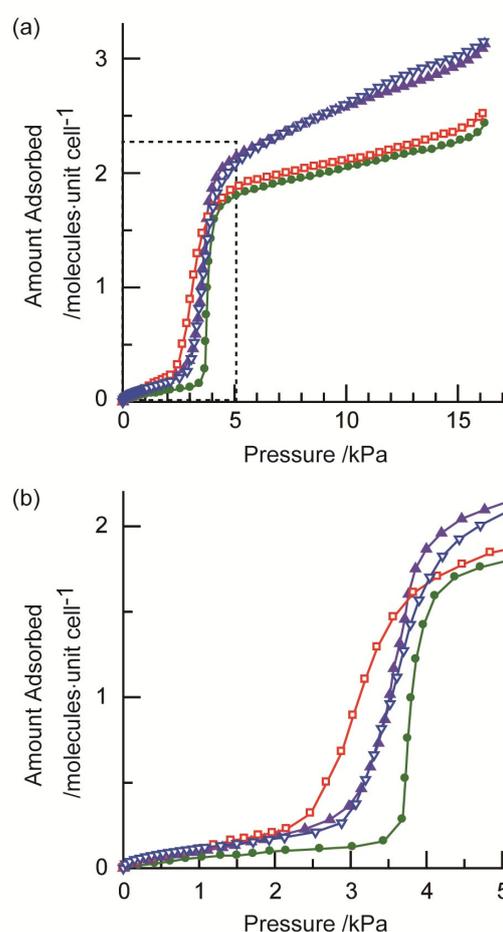


Figure 3. (a) Adsorption isotherms of MeOH at 298K for Zn complex (∇), Mn complex (\square), **1** (\blacktriangle) and **2** (\bullet). (b) expansion of low pressure region of (a) from 0 to 5 kPa

層状ポルフィリン配位高分子のナノ薄膜化とその熱安定性の評価

(¹京大院理・²JST-CREST・³阪府大ナノ科学材料セ・⁴NIMS/SPring-8)

○本山 宗一郎¹・大坪 主弥^{1,2}・牧浦 理恵^{2,3}・坂田 修身^{2,4}・北川 宏^{1,2}

【1.緒言】 ナノスケールの物質はバルクでは観られない特異な性質を発現することが知られており、ナノレベルでの構造制御のアプローチとしては原子・分子間の相互作用を利用して材料を基板上に積み上げるボトムアップ方式を用いたナノ構造体の形成が盛んに行われている。一方で、有機配位子と金属イオンが配位結合により自己集積することで無限構造を取る配位高分子と呼ばれる物質群が注目を集めている。これは、配位高分子は構成要素の選択によって様々な構造を取り得るために設計性が高く、内部の細孔に由来したガス吸蔵特性等の多様な物性を発現するためである。これまでに我々の研究グループでは Langmuir-Blodgett (LB) 法と Layer-by-layer (LbL) 法を組み合わせたボトムアップ方式の LB-LbL 法を発展させ、柱状配位子を介することで 2 次元シートを積層させることにより結晶性配位高分子ナノ薄膜の作製に成功している。今回は特にガス吸蔵特性の制御等、物性に深い関わりを持つ金属イオンの配位不飽和サイトを創出することを目的として結晶性のナノ薄膜の構築を行ったので報告する。更に、応用利用には不可欠な薄膜の耐熱性についても詳細に調べた。

【2.実験】 5,10,15,20-tetrakis(*p*-carboxyphenyl)-21H,23H-porphyrin (TCPP, Fig.1) 溶液を展開液に、CuCl₂·2H₂O 水溶液を下層液に用いて LB 法により TCPP-Cu 二次元シートの作製を行った。更にこれを LbL 法により基板 (Au, Si) 上に積層し、配位高分子ナノ薄膜 (NAFS-2) を作製した。この積層状態や結晶性の評価には紫外可視吸収スペクトル、SPring-8 での放射 X 線回折 (XRD) 測定を用い、加熱した NAFS-2 ナノ薄膜において XRD 測定を行うことで熱安定性の評価を行った。

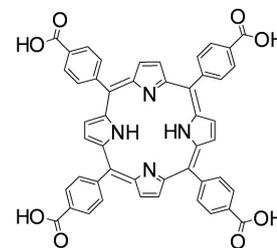


Fig.1 TCPP

【3.結果と考察】 TCPP-Cu 二次元シートの Au 基板 (石英 / Cr 5 nm / Au 10 nm) 上への各積層操作後、紫外可視吸収スペクトル測定を行った。Fig.2 に積層操作数に対する吸収極大 (TCPP 由来) での吸光度変化を示す。計算から求められる理想的な単分子シートの吸光度と積層一回目の吸光度が良い一致を示していることから、100%に近い被覆率で転写されていると考えられる。また、積層回数に応じて吸光度が直線的に増加していることから各積層操作において同量の TCPP 分子からなる単分子シートが積層されていることが示される。

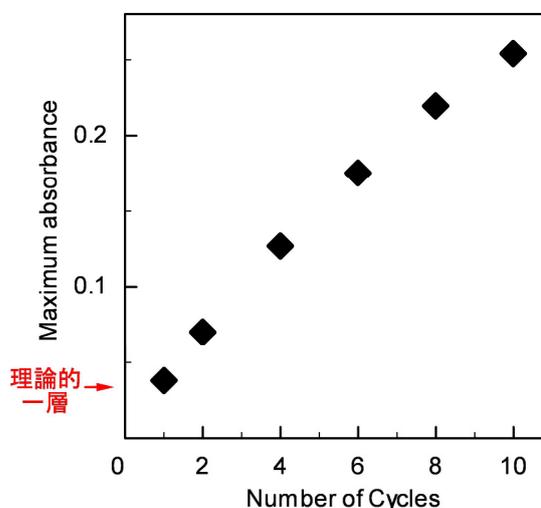


Fig.2 積層操作数に対する吸収極大での吸光度変化

次に薄膜の結晶性や構造を評価するために、Au 基板 (Si / Cr 5 nm/ Au 100 nm) 上に作製した NAFS-2 ナノ薄膜に対して基板に平行な方向の配置 (面内) と基板に垂直な方向の配置 (面外) においてそれぞれ XRD 測定を行った (Fig.3)。この測定において面外・面内の両方向に対して結晶性に由来する明瞭な回折ピークが観測されており、NAFS-2 ナノ薄膜はどちらの方向に対しても結晶性を有することが示された。更にこれらのパターン中に共通するピークの存在が確認できないことから、配向が制御された上でナノ薄膜が成長していることが示された。これらの結果から柱状配位子を添加しなくとも結晶性配位高分子ナノ薄膜を構築可能であることが示された。これらの XRD パターンを基に構築した NAFS-2 の構造モデルを Fig.3 中に示す。また、NAFS-2 ナノ薄膜の耐熱性を評価するために、薄膜を加熱した後 XRD 測定を行った。Fig.4 に各温度で 30 分加熱後、室温で得られた面内回折パターンを示す。200°C 付近まで結晶性に由来する回折ピークが観測されたことから、NAFS-2 ナノ薄膜は 200°C 前後まで結晶性を保持するという高い耐熱性を有することが明らかとなった。

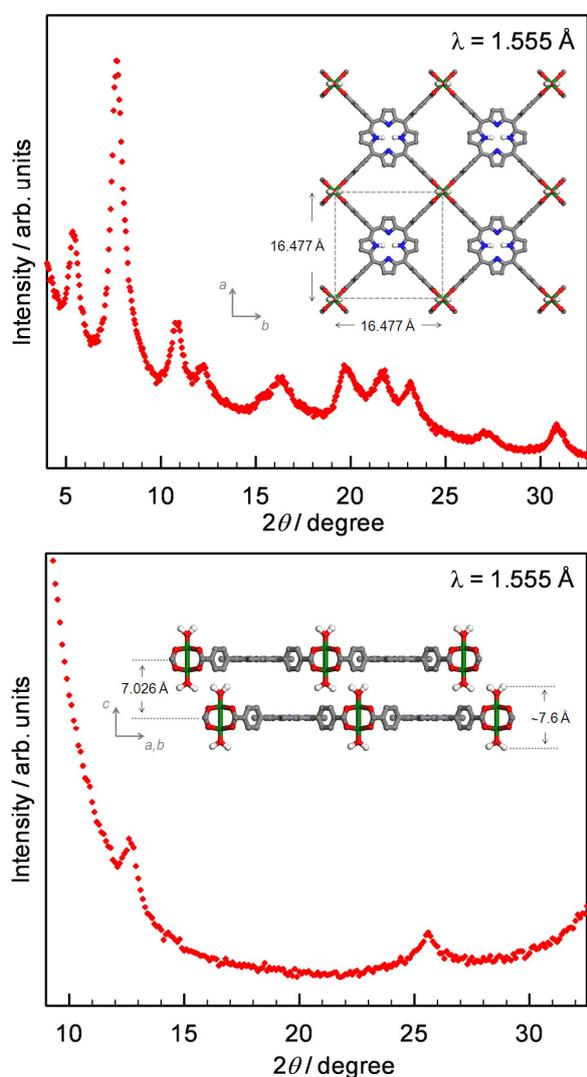


Fig.3 XRD パターンと構造モデル
(上) 面内 (下) 面外

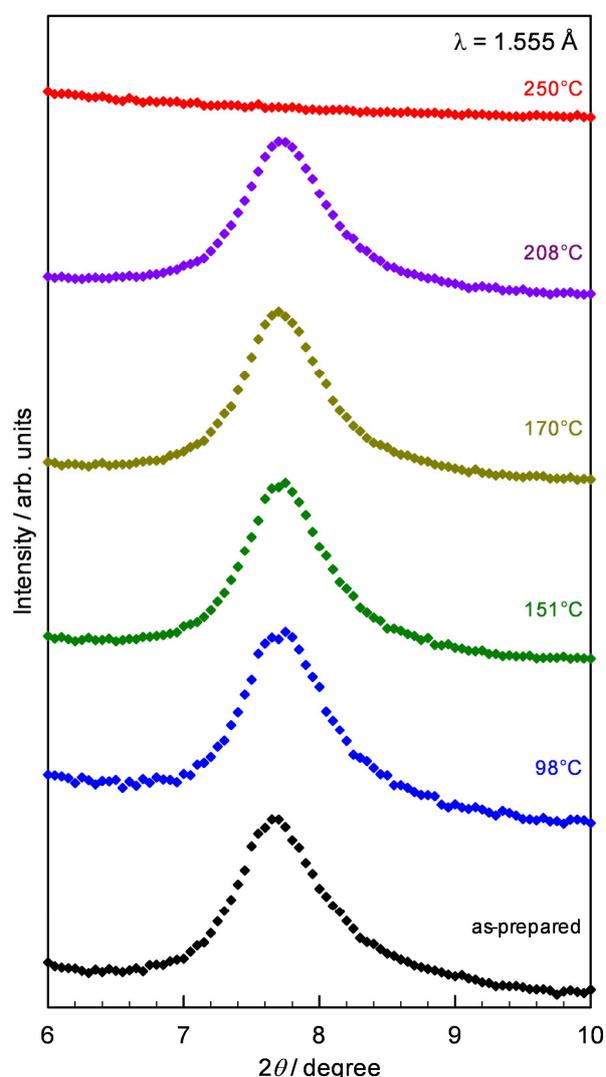


Fig.4 加熱による XRD パターン (面内) の変化

2D13

分子動力学法による配位高分子亜鉛錯体 IRMOF-1 に吸着されたベンゼン分子集団の相転移挙動と局所構造

(東洋大・理工¹、阪大院・理²、阪大・博物館³、ハイデルベルグ大⁴)

○上田貴洋¹、高倉康平²、宮久保圭祐^{2,3}、江口太郎^{2,3}、

MARTIN, Bodo⁴、COMBA, Peter⁴

【序】テレフタル酸を架橋配位子とする亜鉛錯体 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]_n$ は、Isorecticular metal-organic framework-1 (IRMOF-1) と呼ばれる細孔性物質である。この結晶は、 Zn_4O の正四面体と架橋配位子であるテレフタル酸が3次元的につながり、格子定数 $a = 2.5832 \text{ nm}$ の立方格子を形成する。テレフタ

ル酸のベンゼン環の配向によって、大きさの異なる2種類のマイクロ孔 (cavity I: 細孔径 1.51 nm 、cavity II: 細孔径 1.10 nm) が形成され、これらは互いに 0.80 nm の開口部によって連結し、均一なジャングルジム型のナノ空間を提供する (Fig.1)。この細孔は様々な気体分子を吸蔵する。吸着された分子集団は、細孔壁から受ける強いナノ細孔ポテンシャルにより、バルクとは異なる構造や物性の発現が期待できる。我々は、これまでに IRMOF-1 に吸蔵された分子集団がマイクロ孔において相転移現象を示すことを見出し、その発現機構について主としてゲスト分子のダイナミクスに注目して検討を行ってきた[1,2]。これらの現象は、同じくマイクロ細孔を有するゼオライト等の物質に吸着したゲスト分子では観測されず、IRMOF-1 に特有の高い結晶性と均一な細孔構造に起因すると考えられる。更に、これらの相転移温度がゲスト分子の吸蔵量に依存することも報告されており[3]、温度や吸蔵量に対するゲスト分子の動的挙動の微視的な解明は非常に興味深い。しかしながら、IRMOF-1 のマイクロ孔におけるゲスト分子の協同現象の発現機構については、いまだ不明瞭な点が多く、吸着分子の局所構造や細孔内での分布の様子など構造化化学的な側面からの理解が必要不可欠である。

本研究では、ゲスト分子のダイナミクスと相転移挙動との関連を詳細に検討するため、IRMOF-1 に吸着したベンゼン分子を取り上げ、相転移に係わる分子運動、細孔内におけるベンゼン分子の分布の様子、さらには、ベンゼン分子集団の吸着構造の温度依存性について、分子動力学シミュレーションを行うことにより検討した。

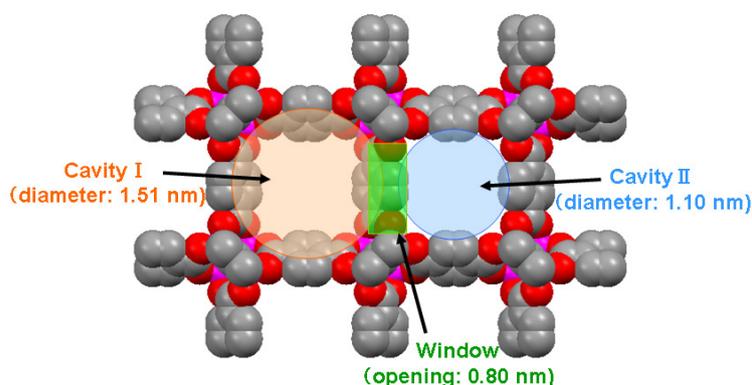


Fig. 1 Schematic representation of cavities in IRMOF-1

【実験】シミュレーションは、プログラムに *TINKER* [4]を用いて行った。IRMOF-1の構造は X 線構造解析の結果を基に作成した。8つの細孔をもつ単位格子に 13-96分子のベンゼンを入れ、周期境界条件を考慮してシミュレーションを行った。力場パラメータは R. Schmid ら[5]により IRMOF-1 用に調整された MM3 force field を用いた。今回の分子動力学計算では、500 ps の平衡シミュレーションの後、1.5 fs の時間ステップで 1 ns のシミュレーションを行った。それぞれのシミュレーション結果を 1.0 ps 毎に保存し、解析を行った。

【結果、考察】細孔内に吸着したベンゼン分子の並進運動の軌跡を Fig. 2 に示す。室温付近ではすべての細孔にわたって均一に分布しているベンゼン分子が、160 K より低温では、cavity I と II においてそれぞれ別々の軌跡を描く。さらに、120 K ではベンゼン分子が各細孔内の決まった位置に局在化するようになるのがわかる。これは、温度の上昇とともに、各細孔に局在化したベンゼン分子が結晶全体にわたって均一に拡散する様子を再現しており、NMR の ^1H スピナー格子緩和時間の温度依存性から得られた分子運動とも矛盾しない。吸着分子の秩序構造から擬似液体相への転移の存在を示唆していると考えられる。講演では、動径分布関数の結果とも合わせ、相転移によるベンゼンの局所構造の変化について議論する。

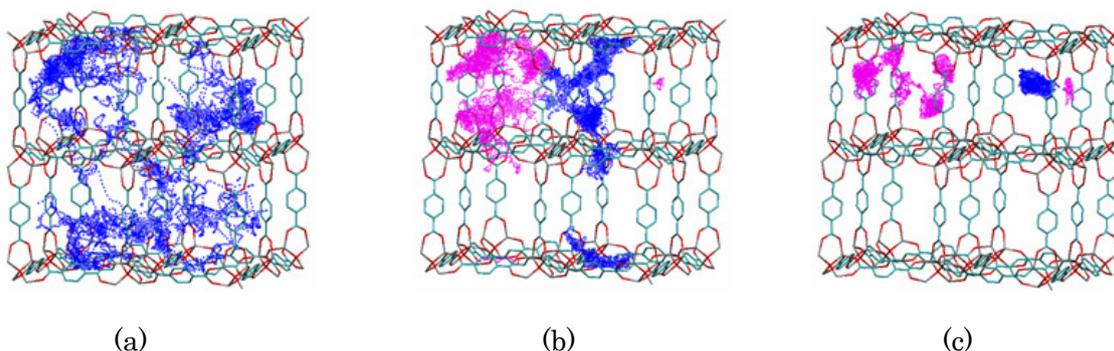


Fig.2 Temperature dependence of the trajectories of benzene molecules in IRMOF-1 ($56\text{C}_6\text{H}_6/\text{unit cell}$); 280 K (a), 160 K (b) 120 K (c). At 160 K and 120 K, the trajectories in cavity I and II are distinguishable each other, whereas at 280 K benzene molecules merge between both cavities.

参考文献

- [1] T. Ueda, K. Kurokawa, H. Omichi, K. Miyakubo, T. Eguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 443, 293-297.
- [2] T. Ueda *et al.*, *In Nanoporous Materials, Proceedings of the 5th International Symposium*; A. Sayari, M. Jaroniec, Eds; World Scientific, Singapore, **2008**, pp. 445-455.
- [3] D. Hirano, T. Atake, *et al.*, *46th JCCTA*, 3C0940, **2010**.
- [4] J. W. Ponder *et al.*, *J. Comput. Chem.*, **1987**, 8, 1016
- [5] M. Tafipolsky, S. Smirjalayer, R. Schmid, *J. Comput. Chem.*, **2007**, 28, 1169.

一次元疎水性ナノ空間における水クラスター構造 (千葉大院理¹、産総研²、信州大³)

○ 平成一¹、畠賢治²、金子克美³、加納博文¹、大場友則¹

【緒言】

生体内では水が疎水性ナノ空間の生体膜を通過しており、疎水性ナノ空間中での水の構造を知ることは、生体内の水分子の機能を知る上で非常に有用である。従って、ナノ空間に束縛された水について今まで数多くの研究がなされてきた。二次元の疎水性ナノ空間をもつ活性炭内に束縛された水は、構造の秩序化や特異的な相転移挙動など、バルクにはない特異的な挙動を示すことが明らかになってきている¹⁾。また、疎水性ナノ空間中に水が吸着するメカニズムとして、水がクラスターを形成しながら吸着し、そのクラスター形成によって水分子が疎水性ナノ空間中で安定化されていることが報告された²⁾。単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は一次元の疎水性ナノ空間を有しており、二次元ナノ空間と比べてより生体内の水チャンネルに即した構造であると考えられる。低温において SWCNT 中の水は、アイスナノチューブとよばれる氷構造を形成していることが提唱されている³⁾。しかしながら、SWCNT 中の水分子の氷形成過程や挙動など詳細な構造は未だ解明されていない。そこで本研究では、SWCNT に水蒸気を吸着させ、充填率による水分子の構造変化から、一次元疎水性ナノ空間における水分子の構造をより詳細に検討した。

【実験】

産業技術総合研究所の畠博士から提供された Super Growth SWCNT⁴⁾を、酸素気流下において 723 K, 1 h 酸化処理し、SWCNT の開孔処理を行った。この開孔処理により SWCNT の内部空間に水が吸着される試料を調製した。真空加熱処理 (383 K, < 0.1 Pa, 2 h)後、容量法で 303 K における水蒸気吸着等温線測定を行った。X 線回折測定のため、SWCNT に真空処理 (< 0.1 Pa, 2 h) を行った後、303 K で水の充填率=20, 50, 80, 100%に対応する水蒸気を SWCNT に吸着させた。(平衡時間 > 3 h)。シンクロトロン放射線施設 SPring-8 にて、X 線回折測定 ($\lambda=0.1000$ nm、積算時間 30 min) を行った。得られた X 線回折から電子動径分布関数を求め、一次元疎水性ナノ空間中の水の構造を調べた。

【結果・考察】

SWCNT のキャラクタリゼーションを行うため、真空加熱処理(423 K, < 0.1 Pa, 2 h)後、容量法で 77 K における N₂ 吸着等温線測定を行った。N₂ 吸着等温線解析から、平均細孔径 2.5 nm, 細孔容量 0.45 ml g⁻¹, 比表面積 1600 m² g⁻¹ である。Fig.1 にバルクの水、氷(I_h)、SWCNT に吸着した水(充填率=20%, 50%, 80%, 100%)の X 線回折パターンを示す。ここで吸着した水分子の X 線回折パターンは、水が吸着した SWCNT の X 線回折パターンから、SWCNT の X 線回折パターンを差し引いて得られたものである。バルクの水の X 線回折パターンをみると、散乱パラメータ $s = 20$ nm⁻¹ の位置に第 1 ピークがみられ、距離に換算すると 0.30 nm である。これは水分子間の酸素-酸素間の距離に相当する。これに対し、SWCNT 中の水の第 1 ピークはすべて低波数側にシフトしており、水分子間の酸素-酸素間の距離が広がっていることがわかる (20% : 0.34 nm, 50% : 0.39 nm, 80% : 0.38 nm, 100% : 0.37 nm)。充填率について比較すると、充填率=20%で

はバルクの水と似た X 線回折パターンを示しているのに対し、充填率=50%では酸素-酸素間の距離が広がり、氷の回折位置により近くなっている。つまり、充填率=50%の SWCNT 中の水分子は氷のような構造を形成していると考えられる。更に、充填率=50%~100%では充填率の増加に伴い、酸素-酸素間の距離が徐々に短くなっていることから、充填率=50%において、SWCNT 中の水は最も酸素-酸素間の距離が離れた構造を形成していると考えられる。

Fig.2 に電子動径分布関数を示す。バルクの水のプロファイルを見ると、 $r=0.30, 0.45, 0.67$ nm の位置にピークがみられ、それぞれバルクの水の第1、第2、第3最近接分子に相当する。これに対し、SWCNT 中の水(充填率=100%)はバルクとは明らかに異なるプロファイルを示しており、 $r=0.28, 0.37-0.51, 0.60$ nm 以降の位置にピークがみられる。まず、 $r=0.28$ nm のピークは SWCNT 中の水の第1最近接分子に相当し、氷の第1最近接分子の距離(0.275 nm)に近くなっていることから、水素結合が強まり氷のような構造を形成している可能性がある。また、0.37-0.51 nm は第2最近接分子に相当し、ピークがいくつも存在していることから、クラスターのような秩序構造を形成していると考えられる。更に、0.60 nm 以降は第3最近接分子以降の秩序構造を示しており、バルクの水にはみられない 0.86 nm の位置にピークがみられたことから長距離秩序性があることが示唆される。充填率=20%まではバルクの水と似たプロファイルを示しているが、充填率=50%以上ではクラスター構造のプロファイルを示していることから、充填率=50%からクラスター構造が形成されていることがわかる。以上のことから、SWCNT 中の水は構造が秩序化したクラスター構造を形成し、充填率=50%からクラスター成長過程があることが示唆された。

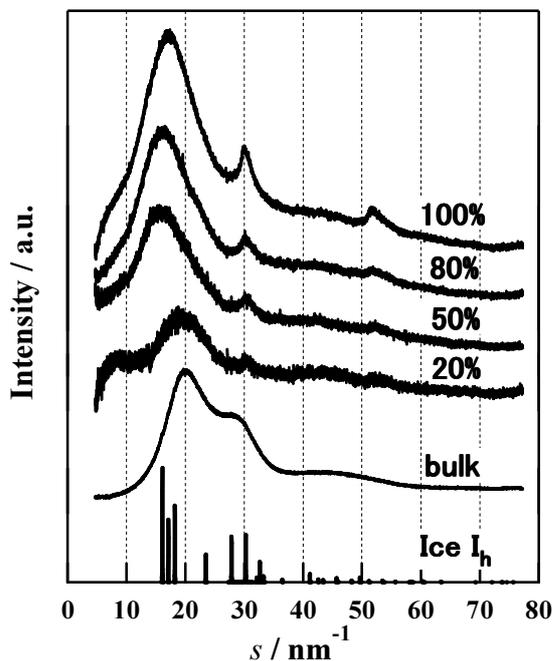


Fig.1 SWCNT 中の水の X 線回折パターン

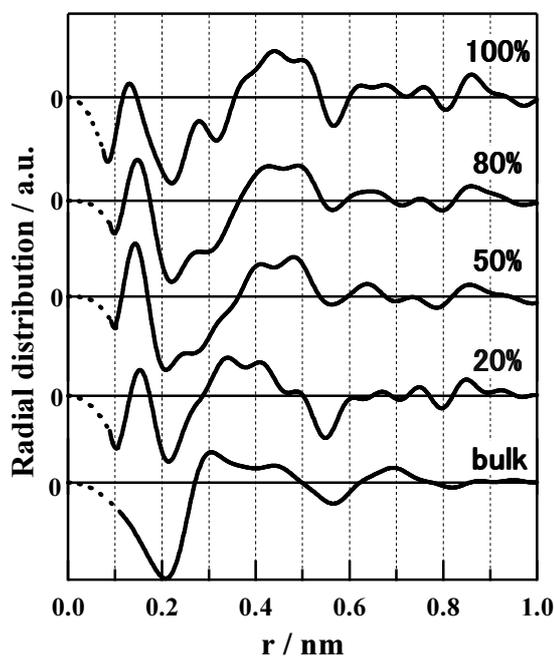


Fig.2 SWCNT 中の水の動径分布関数

【参考文献】

- 1) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 274, 152-158.
- 2) T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1560.
- 3) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2002**, 71, 2863-2866.
- 4) K. Hata, Don N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science.*, **2004**, 306, 1362.

【緒言】生体膜中のウォーターチャネルは水の出入りを高度にコントロールし、様々な生化学活性を制御している。この構造はA g r e等によって明らかにされている。¹ ウォーターチャネルは最も狭い空間が0.3—0.5 nmであり、疎水性のナノ空間からなっている。しかしながら、ウォーターチャネルの構造の複雑性、柔軟性から水挙動は分子レベルからは明らかとなっていない。それゆえ、理想的な構造モデルを用いた、ウォーターチャネルのメカニズム解明が重要な課題となっている。カーボンナノチューブは疎水性のグラフェンシートからなるため、ウォーターチャネルのモデル構造として用いることができる。そのため、カーボンナノチューブ中の水の構造が活発に研究されている。²⁻⁴ しかしながら、その動的な挙動の解明がおこなわれていない。本研究ではカーボンナノチューブ類似物質のシングルウォールカーボンナノホーン(SWCNH; A I S T飯島澄男博士、湯田坂雅子博士より提供)を用いて、水の静的・動的挙動を吸着等温線、小角X線散乱・吸着速度、分子動力学シミュレーションから調べた。

【実験・分子シミュレーション】SWCNHはグラフェンシートによって内部空間が閉ざされており、水分子は内部に入ることができない。しかしながら、酸素雰囲気下で673 K、0.5 hで加熱処理、及び600 K、2h水素雰囲気下で還元処理をおこなうことにより、グラフェンシートに穴があき、水分子が内部に入ることができる。(図1参照) この穴を本研究ではナノゲートと呼ぶ。透過電子顕微鏡(TEM; 120 kV, JEOL Co.)によって、SWCNH像を観察した。N₂, CH₄分子の吸着測定からナノゲートサイズを評価した。水蒸気吸着等温線、吸着速度を303 Kにて測定した。水分子の集合構造を小角X線散乱(SAXS; 30 kV, 20 mA)により調べた。ナノゲートを付けたカーボンナノチューブモデルに対し、水分子がナノゲートを通過する挙動調べるためにLeap-frog法を用いた分子動力学シミュレーションを遂行した。

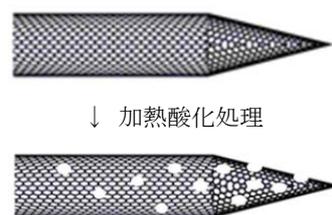


図1 SWCNHの酸化イメージ。

【結果】オリジナルSWCNHを0.5h酸化処理することにより、ナノゲートが生成することをTEM測定により確認した。また、9h酸化処理すると図1の先端部位が消失する。ナノゲートのサイズ分布を調べるためにN₂, CH₄分子(分子サイズはそれぞれ0.38 nm、0.42 nmである。)の吸着測定をおこなった。ナノゲートを付与したSWCNHは9h酸化処理したSWCNHと同程度N₂は吸着するが、CH₄は吸着しない。CH₄の吸着量はオリジナルSWCNHよりわずかに多い程度である。ここで、9h酸化処理した場合はどの分子も内部のナノ空間に吸着され、オリジナルSWCNHはどの分子も内部ナノ空間に入ることができないと仮定すると、ナノゲートのサイズはN₂分子サイズ(0.38 nm)以上、CH₄分子サイズ(0.42 nm)以下である。ナノゲートのサイズは0.40±0.02 nmである。大きな外部ナノ空間、内部ナノ空間をSWCNHのグラフェンシートで分けており、ナノゲートを通して水分子が内部ナノ空間に出入りすることができると考えられる。よって、ウォーターチャネルの構造のモデルとして適切であると考えられる。

水蒸気吸着等温線から水分子は飽和蒸気圧以下で内部ナノ空間に十分量充填することが明らかとなった。水蒸気吸着速度を求めると、ナノゲート付与SWCNHはオリジナルSWCNHと比べ、吸着速度が著しく遅いことがわかる。(図2参照) よって、ナノゲートを通過して内部ナノ空間に水が吸着される場合、ナノゲート通過時が律速となって水が吸着されることが示唆される。しかしながら、水吸着が進むと内部ナノ空間への速度は外部ナノ空間への吸着速度と同程度となる。これは内部ナノ空間への吸着が促進されるためであると考えられる。この原因を調べるために、最初に水分子集合の静的構造を小角X線散乱により調べた。小角X線散乱のOrnstein-Zernike理論から得られる密度揺らぎを分子シミュレーション解析により調べると、内部・外部ナノ空間中において、ナノクラスターを形成していることが明らかとなった。

次に動的な構造を分子動力学シミュレーションから調べた。図3は分子動力学シミュレーションから得られるスナップショットを示す。最初水分子は外部ナノ空間に存在しており、内部ナノ空間は何も吸着していない状態を仮定している。外部ナノ空間では水分子は8分子クラスターを形成しており、10 ps経過以降では水分子がナノゲートを通過し始める。よって、外部ナノ空間でクラスターを形成していた水分子が水分子チェーンを形成し、内部ナノ空間に透過すると考えられる。小角X線散乱から、外部・内部ナノ空間において水分子はクラスターを形成していることが示唆されており、分子動力学シミュレーションからも内部ナノ空間においてクラスター成長が確認された。よって、水ナノクラスター-水分子チェーン-水ナノクラスターと構造転移を伴って、水分子はナノゲートを通過していくと考えられる。ナノゲートでの構造転移を伴うとき、水分子チェーンを形成することが律速段階となることが分子安定化エネルギーより、明らかとなった。これは、内部ナノ空間でのクラスター成長によって、律速段階における活性化エネルギーが著しく下がり、速く水分子が透過していくことが示唆される。

以上の研究から、ナノゲートを通過するとき、水分子はクラスター-水分子チェーン-クラスターを形成していることが明らかとなり、内部ナノ空間でのクラスター成長が速い水透過のために必要であることが示された。

1. Agre, P.; Brown, S.; Nielsen, S. *Curr. Opin. Cell. Biol.* **1995**, *7*, 472.
2. Holt, J. K.; Park, H. G.; Wang, Y.; Stadermann, M. Artyukhin, A. B.; Grigoropoulos, C. P.; Noy, A.; Bakajin, O. *Science*, **2006**, *312*, 1034.
3. Li, J.; Gong, X.; Lu, H.; Li, D.; Fang, H.; Zhou, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 3687.
4. Naguib, N.; Ye, H.; Gogotsi, Y.; Yazicioglu, A. G.; Megaridis, C. M.; Yoshimura, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2237.

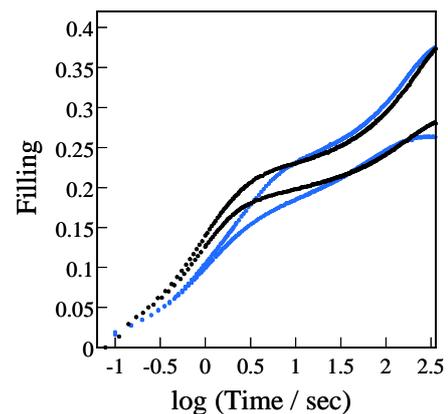


図2 303 Kにおける水吸着速度. 黒:オリジナルSWCNH、青:ナノゲートを付与したSWCNH.

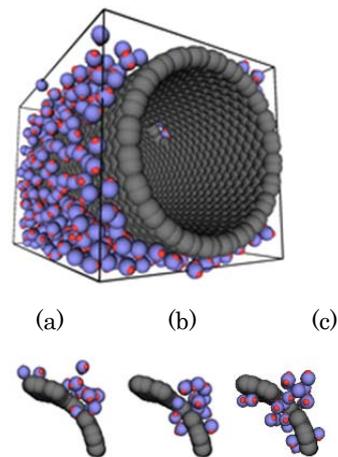


図3 ナノゲート中水分子透過に対する分子動力学シミュレーション. (a) 10, (b) 20, (c) 100 ps 経過後.

PR0890

酸化グラフェンシート中の2次元パイ電子ネットワーク

Pi-electron network in oxidized graphene sheets

東工大院理 ○藤井 慎太郎, 榎 敏明

Tokyo Inst. of Tech.

Shintaro Fujii, Toshiaki Enoki

fujii.s.af@m.titech.ac.jp, enoki.t.aa@m.titech.ac.jp

[序]

ダイヤモンドライクカーボンやアモルファスカーボンはsp²炭素とsp³炭素が混合した複雑な3次元構造を有するのに対して、酸化グラフェンシートはより単純な2次元構造を持つsp²/sp³混合炭素物質である。酸化グラフェンシート面内にはsp²炭素から成るナノメートルサイズのグラフェンドメインが点在することが知られているが(図1)[文献1]、このドメインのサイズや空間分布が光学的特性や電気伝導率を決定する主要な要因となる。本研究ではこのグラフェンドメインすなわちなノグラフェン中のパイ電子ネットワークを導電性原子間力顕微鏡で調査した。

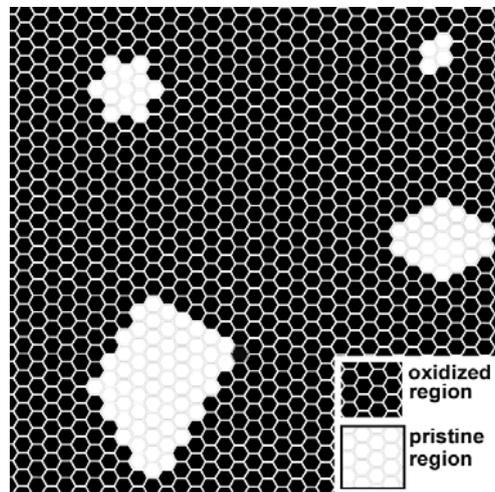


図1 酸化グラフェンシート中のグラフェンドメインの模式図

[実験]

Hummers 法[文献 2]に従って、黒鉛粉末を濃硫酸中、過マンガン酸カリウムで酸化し反応物を濾過後、塩酸水溶液と純水で洗浄、乾燥させることで酸化グラファイトを作製した。その酸化グラファイトを純水中に懸濁させ、遠心分離後、上澄みを基板

(HOPG, Au111)に滴下することで酸化グラフェンシートを基板の上に固定した。顕微鏡観察は超高真空下、市販の装置 (Omicron, VT-AFM) とカンチレバー (MikroMasch, NSC11, Nanoworld, PPP-NCHR & CONTPt-20) を用い、周波数変調非接触モードと接触モードで行った。

【結果と考察】

図 2 (a)に金基板上酸化グラフェンシートの接触モード原子間力顕微鏡電流像を示している。数十ナノメートル以下の大きさのナノグラフェンドメインが主に存在することが分かったが、パイ電子分布を反映すると考えられる電流コントラストはバルクグラフェンとは大きく異なる様子を示した。バルクグラフェンの電流コントラストはパイ電子の非局在化を反映した一様なハニカムパターン (図 2 (b)) を示すのに対し、ナノグラフェンドメインでは有限サイズ効果によるパイ電子の局在化を反映する超周期構造が観察されたと考えられる。このようなパイ電子分布は Clar's theory[文献 3]を利用して解釈でき、例えば $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ の (超周期) 構造は Clar のゼクステットの分布と良い一致を見ることができる。電流コントラストと Clar 構造の対応の詳細は当日議論したい。

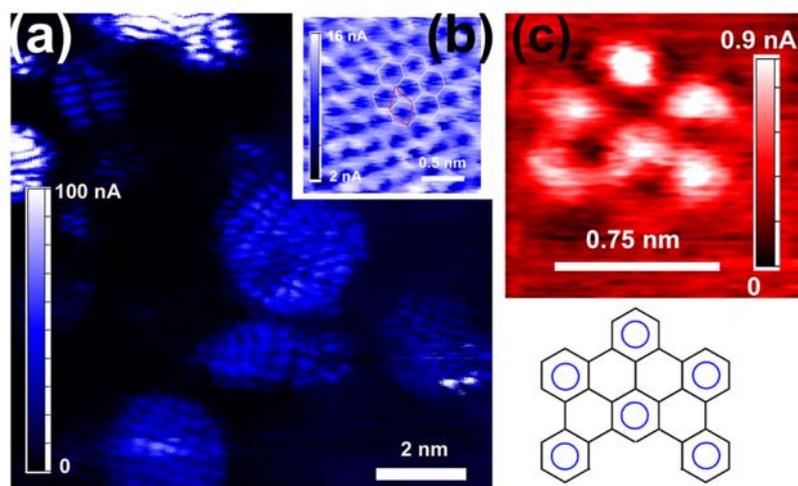


図 2 (a)酸化グラフェンシート (b)グラフェン格子の電流像 (c) ナノグラフェンドメインの電流像と模式図

【文献】

- [1] Eda, G. & Chhowalla, M., Adv. Mater., 2010, 22, 2392. Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W. & Zettl, A. Adv. Mater. 2010, 22, 4467.2
- [2] Hummers, W. S. & Offeman, R. E., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1339.
- [3] Clar, E. The Aromatic Sextet; Wiley: London, 1972.

自己組織化単分子膜上グラフェンにおけるキャリア誘起機構

(東京工業大学大学院 理工学研究科)

○横田一道、高井和之、榎敏明

【序】 グラファイトの単原子層であるグラフェンは、その特異な電子構造に起因する物性から現在盛んに研究されており、更に、次世代の電子材料としても注目されている。多くの場合、グラフェンの作製や物性測定においてグラフェンは支持基板上に固定されており、基板との相互作用が存在する。このグラフェン—基板間の相互作用は、グラフェンの固体デバイスへと応用する上においても、その特性に大きく影響すると考えられる。我々はグラフェン—基板間の電氣的相互作用に着目し、自己組織化単分子膜(SAM)による基板修飾によって、グラフェンのキャリア数制御を試みた。このとき、グラフェン上に誘起されるキャリアは単分子膜分子の官能基によって系統的に変化し、それらの結果をもとに、単分子膜基板修飾によるグラフェンへのキャリア誘起機構についての議論を行う。

【実験】 サンプルは以下の手順によって作製した。親水化処理を行った SiO_2 基板上[図 1.(a)]にシランカップリング剤[$\text{R}-(\text{OR}')_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$]を用いることにより、 F_{13} -SAM ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}_2\text{H}_4$)、 C_8 -SAM ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$)、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ -SAM ($\text{R} = \text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$)、及び $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -SAM ($\text{R} = \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$)を形成した[図 1.(b)]。次いで、SAM 未修飾 SiO_2 基板及び SAM 修飾 SiO_2 基板上に、HOPG からのへき開法によってグラフェンを転写し SAM 上グラフェン(graphene/SAM)を得た[図 1.(c)]。

実験ではまず、接触角測定、原子間力顕微鏡(AFM)観察、及び X 線光電子分光(XPS)測定によって、SAM の形成を確認した。続いて、それぞれの SAM 修飾基板上にグラフェンを転写し、大気中にてラマン分光測定を行った。

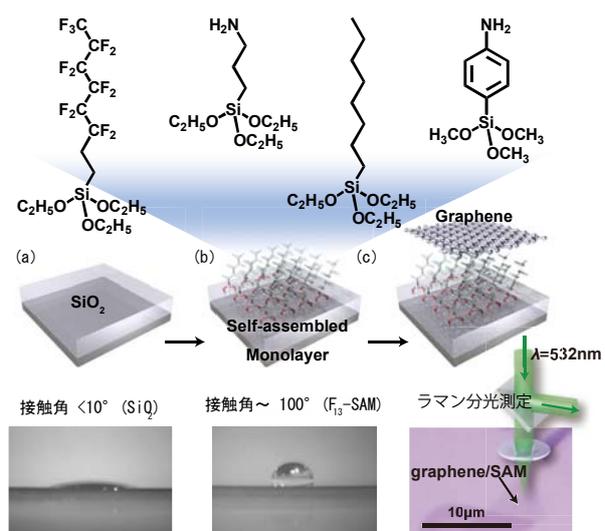


図 1. サンプル作製スキーム、 SiO_2 基板上 SAM の形成による接触角変化、及び SAM 上グラフェン(graphene/SAM)の光学顕微鏡像。

【結果と考察】 XPS 測定での各 SAM の $\text{C}1s$ ピークにおいては、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ -SAM と F_{13} -SAM には C_8 -SAM からの高束縛エネルギー側への化学シフトが、 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -SAM には低束縛エネルギー側への化学シフトが観測された。これらは、 $\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6$ -SAM と F_{13} -SAM では N 原子及び F 原子の誘起効果によって、 $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ -SAM では $=\text{NH}_2^+$ 基の共鳴効果によって、SAM

分子内に電荷の偏りが生じたことによると考えられ、シランカップリング剤分子種に対応した電気双極子の形成が示唆された。

SiO₂ 基板上グラフェンでは、G-バンド、2D-バンドが、それぞれ 1580 cm⁻¹ と 2669 cm⁻¹ に観測された。C₈-SAM 上グラフェンでは、これらのバンドは 1584 cm⁻¹ と 2674 cm⁻¹ に現れ、若干の高波数シフトが見られたのに対し、NH₂C₃H₆-SAM 及び F₁₃-SAM 上のグラフェンでは、SiO₂ 上グラフェンと比較して、G-バンドに 17 cm⁻¹ 及び 14 cm⁻¹ の、また 2D-バンドに 16 cm⁻¹ 及び 12 cm⁻¹ の大きな高波数シフトが観測された。一方、NH₂C₆H₄-SAM 上グラフェンの G-バンドと 2D-バンドは、SiO₂ 上グラフェンのものに対して、それぞれ 13 cm⁻¹ 及び 10 cm⁻¹ の低波数シフトを示した。

これらのラマンスペクトルにおける G-バンドの高波数シフトに対して、2D-バンド位置は線形的に変化し、G-バンドの半値幅は急激な減衰を示した。これらは、非断熱過程でのグラフェンの振電相互作用によって生じたものと考えられ^{[1],[2]}、解析の結果、F₁₃-SAM 上グラフェンには、キャリア密度が 10¹⁴cm⁻² に達する巨大なホールドーピングが生じており、NH₂C₆H₄-SAM 上グラフェンでは、大気中吸着分子によるホールドーピングを補償する程の電子キャリアが誘起されていることが分かった。これは、XPS から予測された電気双極子モーメントの傾向と対応しているとともに、電界効果トランジスタの伝達特性から見積られた SiO₂ 上グラフェンでの分子吸着によるホールドーピングに比べて、一桁以上大きなキャリア量であった。更に DFT 計算からは、これらのキャリア変調が SAM 分子の双極子モーメントに由来する静電位を通して引き起こされたものであり、グラフェン特有の線形バンド分散が保持されている事が分かった。

以上の結果は、様々な双極子モーメントを有する SAM の分子設計に基づき、グラフェンの特異な電子構造を崩すことなく、そのキャリア数制御を大きく変調することが可能であることを、実験的・理論計算的に示したものである。よって、このグラフェン—基板間の電氣的相互作用の利用が、固体基板上でのグラフェンの電子状態制御の有望な手法であると考えられる。

以上、グラフェン—基板間の電氣的相互作用の利用が、固体基板上でのグラフェンの電子状態制御の有望な手法であると考えられる。

[参考文献]

[1] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri, *Nat. Mater.* 6, 198-201 (2007)
 [2] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* 3, 210-215 (2008)

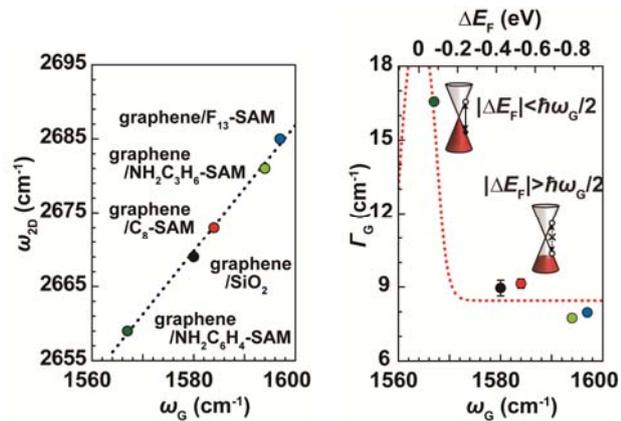


図 2. ラマン分光測定による、SAM 膜上グラフェンの G-バンド及び 2D-バンドのピーク位置、及び G-バンド半値幅

平面性トリアミドの特異なサブナノネットワーク — グラファイト (0001) 面上の Warren truss 構造 —

(東京農工大院工・横浜市大院生命ナノシステム科学^A) ○山崎俊弥、末吉祐介、松本圭司、坪井基起、尾崎弘行、遠藤理、塚田秀行^A

不活性な固体清浄表面に物理吸着した有機物の単分子層は、高度に組織化・安定化されたサブナノマテリアル創成のために有用な素構造である。系の安定化の観点からは分子を規則的に共有結合で結ぶことが望ましいが、単分子層重合は鎖状分子以外には適用しがたい。平面性分子からなる単分子層の組織化には、水素結合 (HB) の導入が現実的であろう。本研究では、グラファイト (0001) 面に形成した 1,3,5-ベンゼントリカルボキサミド (BTCA) の蒸着単分子層において、HB ネットワークの生成に伴う分子の凝集構造と電子構造の変化を He* (2³S, 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) と He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) により検討した。また、バンドの帰属のため、STM 観察で得た分子配列に対して周期的境界条件を課して BLYP/6-31++G レベルで第一原理計算を行った。

図 1 に室温で観察した BTCA 単分子層の STM 像を示す。各明部が BTCA 1 分子に相当し、破線間に並ぶ 2 本の分子列は、HB で会合した BTCA 分子が構成する正三角形ユニットをその 2 辺を共有させて直線的に伸ばした Warren truss (WT) 配列である。WT の幅 1.6 nm は $\sqrt{3} a_1$ よりも小さく、各破線の両側の分子は部分的に重なり WT が基板に対して短軸をわずかに傾けている可能性がある。

図 2(a) に 120 K の基板に形成した BTCA 単分子層の昇温と追加蒸着による MAES の変化を示す。表面最上層が選択的に検出される MAES の構造の大部分は BTCA に基づくが、120 K ではグラファイトのバンド g が残り、基板に露出部があることを示す。さらに分子面に垂直に広がる π MO だけでなく、分子面に沿って分布する n_0 MO や CH・CO 性の σ MO (図 2(b)、表参照) に基づくバンド a-c が現れるため、基板に対して分子面を大きく傾けた分子が存在し、膜はアモルファス的であると思われる。昇温

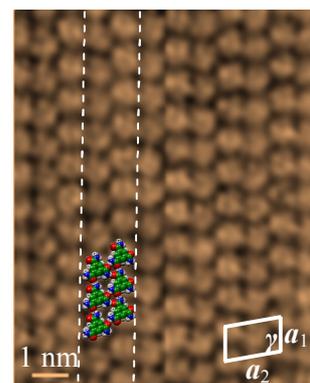


図 1 グラファイト (0001) 面に形成した BTCA 単分子層の STM 像 (室温)。 $a_1 = 0.98$ nm、 $a_2 = 1.6$ nm、 $\gamma \approx 100^\circ$ 。

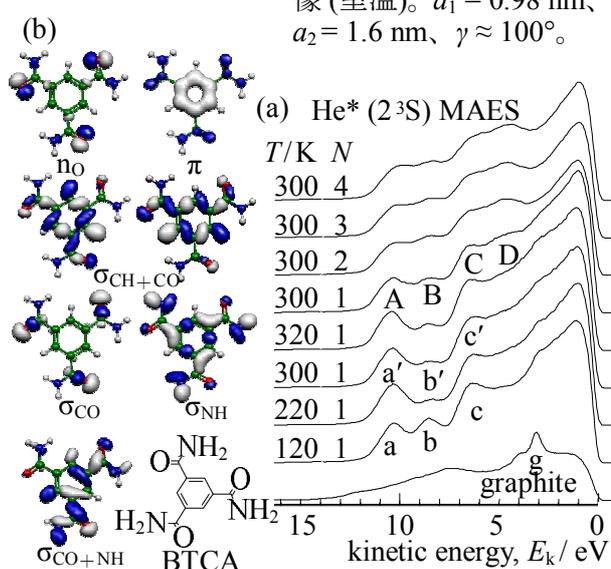


図 2 (a) グラファイト (0001) 面に形成した BTCA 単・多分子層の MAES の基板温度 T 依存性と層数 N 依存性。(b) 孤立分子の代表的な MO。

表 MAES (図 2(a)) と UPS (図 3(a)) の各バンドに寄与する MO

band	a	a'	A	b	b'	B	c	c'	C	d	D
MO	π n_0	π n_0	π n_0	π $\sigma_{\text{CH+CO}}$	π	π $\sigma_{\text{CH+CO+NH}}, \sigma_{\text{CH+CO}}$	π σ_{CO}	π	π $\sigma_{\text{CO}}, \sigma_{\text{CO+NH}}$	$\sigma_{\text{NH}}, \sigma_{\text{CO+NH}}$	$\sigma_{\text{NH}}, \sigma_{\text{CO+NH}}, \sigma_{\text{CO}}$

により σ 性 MO の寄与が次第に減少し、300 K では π MO によるバンド a'-c' が現れるとともにバンド g が非常に弱くなるので、flat-on 配向の分子が増えて基板をほぼ覆い、単分子層が得られたと考えられる。しかし、膜を 320 K に昇温後 300 K に戻すとバンド g が消失し、再度強度分布が変わったバンド A-C と新たなバンド D が出現する。この変化は、わずかに傾いた WT が生成し基板を覆い尽くしたと考えたと説明できる。この場合、孤立分子の CO 性や NH₂ 性 σ MO が激しく混合し、WT 側面に分布するようになったものが検出されやすくなる。この結果は、STM 像と分子の形状に基づく考察と矛盾しない。アニールした単分子層に追加蒸着を行うとさらに MAES が変化するため、多分子層の凝集構造は単分子層の場合と同一ではない。

図 3 (a) に図 2 (a) に対応する UPS を、孤立分子と WT に対する状態密度 (DOS) (b) とともに示す。(c) は WT と孤立分子の DOS の差分、(d) はアニール後と 120 K で測定した UPS の差分であり、両者はよく対応する。MAES の変化と STM 像も考慮すれば、WT 型 HB ネットワークが形成されたことに基づく DOS の改変を UPS で捉えたと考えられる。

以上の結果は、2 次元ネットワークが生成するシアヌル酸 [1] やトリメシン酸の場合 [2] と著しい対照をなす。STM 像と矛盾しない隣接 WT の相対配置のモデル (図 3 (i)-(iii)) に対して WT 間 HB の可能性を調べた。O 同士が相対する (i) に比べて NH と O が近づく (ii) は $44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、(ii) のアミド基をベンゼン環との CC 結合のまわりに捻って WT 間 HB をより効果的にした (iii) はさらに $56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 安定であり、WT 間に働く HB 1 本あたりの安定化は WT 内に働く HB に対する安定化と同じ $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となった。この結果は、アミド基と環の π 電子系の共役を多少犠牲にしても、隣接 WT 間の HB によって系が安定化することを示唆しており、2 量体が側面方向にも HB で鎖状に連なるベンズアミド結晶の場合 [3] と似ているところがある。

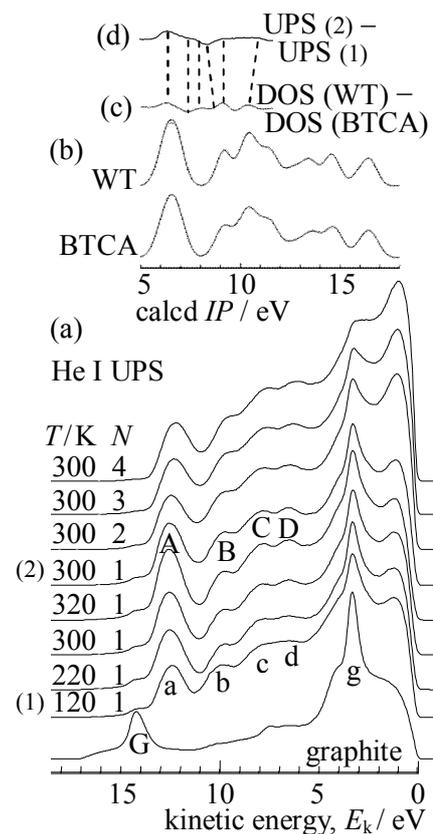


図 3 (a) グラファイト (0001) 面に形成した BTCA 単・多分子層の UPS の基板温度 T 依存性と層数 N 依存性。(b) 孤立分子と WT に対して算出した DOS。(c) 差分 DOS。(d) 差分 UPS。

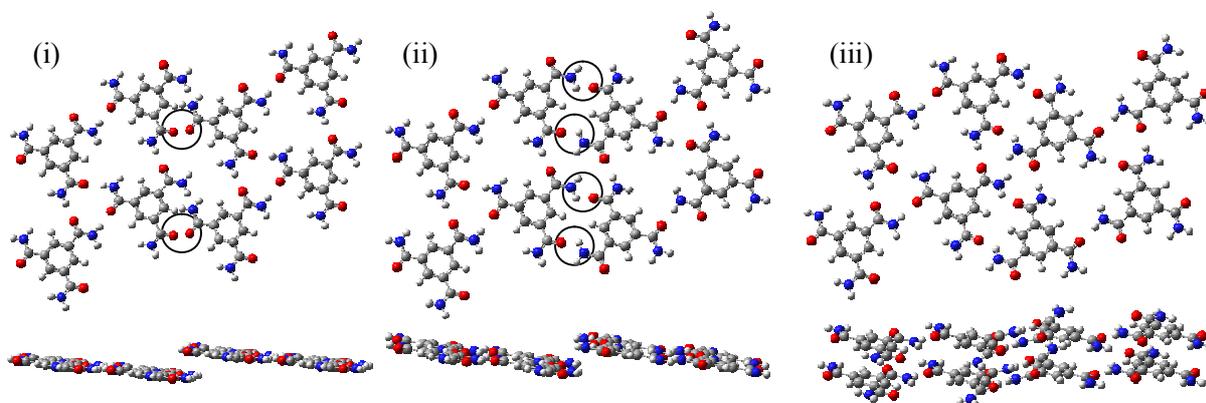


図 3 隣接 WT の相対配置のモデル。

[1] K. Kannappan, T. L. Werblowsky, K. T. Rim, B. J. Berne, and G. W. Flynn, *J. Phys. Chem.*, B111, 6634 (2007). [2] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Hietschold, and G. W. Flynn, *Langmuir*, 21, 4984 (2005). [3] C. C. F. Blake and R. W. H. Small, *Acta Cryst.*, B28, 2201 (1972).

ルブレン薄膜の電荷移動に及ぼす分子振動の影響

(千葉大院融合科学)

○佐藤 一至、Steffen Duhm、Qian Xin、細海 俊介、西村 孝宏、解良 聡、上野 信雄

【序論】

有機デバイスの特性向上のためには基礎となる電子状態の詳細な理解が不可欠となる。またデバイス電極と有機分子界面での電荷注入や有機半導体薄膜中での電荷輸送はデバイスの性能を大きく左右する現象の一つである。しかしながら現在これらの機構については未解明な部分が多く残されており、デバイスの特性向上のために基礎学術的な理解が求められている。

有機分子の最高占有準位(HOMO)はキャリア注入・輸送について重要な役割を果たす電子準位である。また、再配向エネルギー(λ)は電荷移動度を決定する大きな要因の1つで、高分解能紫外光電子スペクトルにおいて観測される HOMO バンドのホール振動結合を解析することで求められる[1]。

ルブレン分子は現在有機半導体の中で最も高い正孔移動度を示し($\sim 40\text{cm}^2/\text{Vs}$)^[2]、有機トランジスタ材料として注目されている。またルブレン分子の骨格構造は自由度が高く、単結晶状態では主骨格が平面的な構造 (Fig.1[a])、ガス状態では主骨格がねじれた構造(Fig.1[b])のように異なった形状をとることが知られている。本研究ではルブレン分子の界面電子状態について高分解能紫外光電子分光法(UPS)で測定し、HOMO バンドのホール振動結合を観測した。さらに多重振動モードのカップリング解析により、ポーラロン結合エネルギーならびに再配向エネルギー λ を求めた。

【実験】

基板には高配向性熱分解グラファイト(HOPG)を用いた。HOPG は大気中で劈開し、超高真空中で 420°C 、11 時間の加熱クリーニングを行った後 UPS で清浄性を確認している。この HOPG 基板にルブレン分子を真空蒸着($\sim 0.3\text{\AA}/\text{min}$)し、単分子層膜を形成、35K に冷却した状態で UPS 測定を行っている。UPS は光電子放出角 $\theta = 0^\circ \sim 50^\circ$ まで 10° 毎に変化させてそれぞれ測定を行った。また、密度汎関数法による分子軌道計算(Gaussian09W)を行い Huang-Rhys 因子を求め、比較的強度の強い、任意の 15 種の振動モードに対してガウス関数で展開することで、実験スペクトルの強度分布の再現を行った。

【結果と考察】

ルブレン単分子層膜の UPS スペクトルにおいてバックグラウンドの寄与を取り除き、光電子放出角 $\theta = 0^\circ \sim 50^\circ$ まで積算したスペクトルについて理論計算との比較を行った。まず初めに 15 種の振動モードのカップリングを想定し、各振動準位についてガウス関数(半値幅 $W_G = 150\text{meV}$)

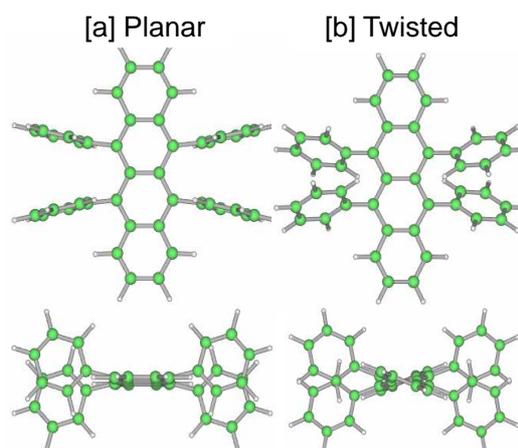


Fig.1: ルブレン分子の骨格構造

で展開することでスペクトルのフィッティングを行った (Fig.2)。図に見て取れるように、単一吸着種を想定した場合は実験結果と十分に一致させることができない。そこでルブレン単分子層膜において 2 種類の吸着状態分子の存在を想定して、スペクトルフィッティングを試みた(Fig.3)。ここでは吸着状態毎の振動結合エネルギーの違いは無視し、両方で HOMO の結合エネルギーのみ異なると仮定した。先ほどと同様の多重振動モードのカップリングを考慮し、スペクトル A と B のエネルギー差は 90meV、強度比は A:B=5:4、ガウス関数の半値幅 $W_G=85\text{meV}$ とした。2 種類の吸着状態の分子を想定することで実験結果をよく再現していることがわかる。またこの解析結果からポーラロンの結合エネルギーとして 104meV、再配向エネルギーとして 208meV が得られた。

このように、UPS スペクトルには少なくとも 2 つの HOMO バンドが畳み込まれており、グラファイト基板上のルブレン単分子膜には、少なくとも 2 種類の吸着状態が存在することが考えられる。Wang らによると [3]、Au(111)基板上では Fig.4 のように二量体で配向しているという結果もあり、HOPG 基板上でも類似の配向をしている可能性が考えられる。

今回は吸着種毎の振動状態の違いは無視したが、実際には僅かな変化があるはずである。さらには Fig.1 で示した骨格構造の違いによる要因も検討する必要がある。今後は吸着状態の違いによる再配向エネルギーの差を詳細に評価し、分子薄膜における電荷輸送機構における影響を理解していく必要がある。

【参考文献】

- [1] S. Kera et al, Prog. Surf. Sci. 84, 135 (2010).
- [2] J.Takeya et al.,Appl. Phys. Lett. 90,10210 (2007).
- [3] H.Wang Appl.Phys.Lett.95, 093102 (2009).

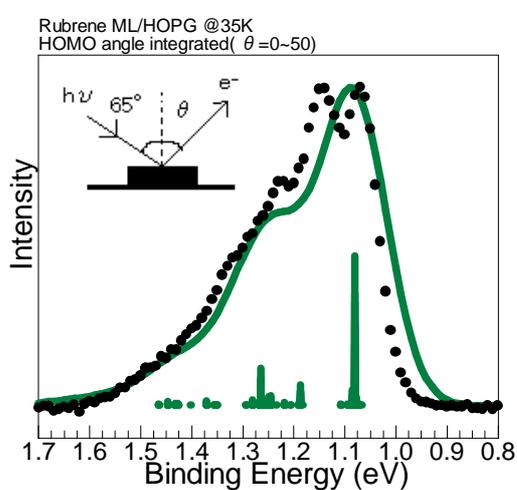


Fig.2: 単一吸着種を想定しての解析結果 (黒丸: 角度積分実験結果, 緑縦棒: 振動準位, 緑線: フィット曲線)

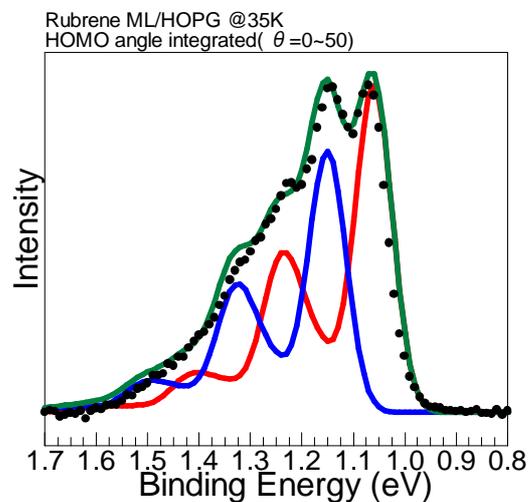


Fig.3: 2 つの吸着種を想定してのフィッティング結果 (黒丸: 実験結果, 赤線: 吸着種 A の HOMO、青線: 吸着種 B の HOMO)

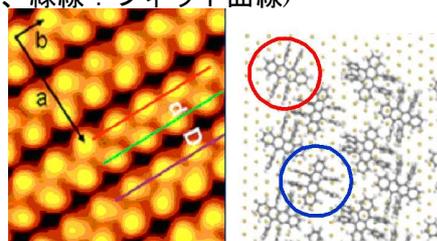


Fig.4:Au(111)基板上のルブレン分子の STM 像と配向モデル^[3]

反応性ランディングされたチタン-アニリンクラスターの 赤外反射吸収スペクトルの理論解析

(JST-ERATO¹, 慶大理工²)

○岩佐豪^{1,2}, 堀内一樹², 敷島真也², 野口裕司², 長岡修平², 中嶋敦^{1,2}

【序】 一次元多層サンドイッチ構造をもつ有機金属クラスターは、異方性をそろえた一次元クラスター磁石や発光体への応用 [1]、あるいは水素吸蔵物質としての可能性が期待されている [2]。我々は、この有機金属クラスターを機能単位に用いた表面デザイン法の構築を目的として自己組織化単分子膜 (SAM) 表面へと担持するソフト・反応性ランディング法を進展させてきた [3]。クラスターを表面に担持することによってその機能に基づく機能性表面を実現できることに加え、赤外反射吸収スペクトル (IRAS) を利用してその構造や配向を調べることも可能になる。

最近、水素吸蔵物質として応用する目的でチタン原子とアニリン 1 分子からなるオープンサンドイッチ構造をもつ有機金属クラスターを合成し、さらに COOH 末端をもつ SAM 表面への担持を実現した [4]。クラスターのアミノ基と SAM の COOH 基との間にアミド結合 (-NHCO-) が形成されていることが IRAS スペクトルより示唆されたが、クラスターの構造そのものの情報に加えて配向の情報も含むため IRAS スペクトルの解析は容易ではない。本研究では、反応性ランディングされたチタン-アニリン 1:1 クラスターの IRAS スペクトルの解析のために、密度汎関数理論に基づく理論計算によりチタンとアセトアニリドからなるクラスターの構造を最適化し、クラスターの配向を求め、動的双極子モーメントを表面垂直方向に射影して IRAS スペクトルを計算し、実験と比較しその構造・電子状態の特定とスペクトルの帰属を行った。

【計算】 中性状態のチタン-アセトアニリド、 $\text{TiC}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ にスピン多重度 $2S+1=1, 3, 5$ を課して汎関数: B3LYP、基底関数: def2-TZVP による構造最適化と振動解析を、TURBOMOLE 6.2 と 6.3 を用いて行い、虚の振動数が全て消えるまで構造緩和を繰り返した。IRAS スペクトルは、アルカンチオールが表面垂直方向から 15 度傾いていると仮定して次式から計算した。

$$I_k \sim \left| \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial Q_k} \right) \cdot \vec{n} \right|^2 \quad (1)$$

ここで、 $\vec{\mu}$ はクラスターの双極子モーメント、 Q_k は k 番目の基準座標、 \vec{n} は表面垂直方向の単位ベクトルを表す。基準座標による双極子モーメントの微分は SNF4.0 [5] を改変したものをを用いて計算を行った。

【結果と考察】 図 1 に各スピン状態での安定構造と相対エネルギーを示す。紫、緑、青、赤、白色球はそれぞれ Ti、C、N、O、H 原子を表す。全エネルギーを比較すると Ti-フェニル環結合をもつ三重項状態 (π_3) が最安定であり、同構造における一重項 (π_1)、五重項状態 (π_5) はそれぞれ 0.27, 0.77 eV 高いエネルギーをもつ。また、幾何構造は異なるスピン状態間で大きく変化する。特に π_5 では Ti 原子はフェニル基のみと相互作用をするが、その他の状態では Ti 原子とアミド結合中の酸素原子との相互作用が見られる。図 1d から 1f では Ti 原子がアミド結合の N と主に結合しているが、Ti-フェニル環結合の構造に比べて全体的に 1 eV 程度不安定である。

図 2 左に IRAS スペクトルの計算モデルを π_1 を例に示す。図 1 に示した最適化構造のアセトアニリドが COOH-SAM の末端部分に一致するように構造を保持させたままで、反応性ランディングされたクラスターの表面での配向を求めた。ここで COOH-SAM のアルキル基は 15° 表面垂直方向から傾いていると仮定した。この構造に対し (1) 式から計算した IRAS スペクトルを図 2b-2g に載せた。また、比較検証のために図 2a に実験の IRAS スペクトルを示す。

実験では大きく分けて 4 つのピークが見られる。実験と計算との比較より図 2d の π_5 状態が α, γ, δ を再現しており、もっとも良い一致を示す。これらはそれぞれ (α)C=O 伸縮振動、(γ)NH 変角振動、(δ)CH 面内変角振動と帰属できる。また、 β のピークは π_1 あるいは π_3 における C=O 伸縮 + NH 変角振動、もしくは副生成物に由来するピークと考えられる。 π_1, π_3 ではアミド結合の中の酸素と Ti 原子が強く相互作用することで、C=O 伸縮振動が強く抑制され、その結果振動数は大きく低波数側へシフトする。

[1] A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A* **104**, 176 (2000).

[2] B Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, *J. Chem. Phys.* **124**, 224703 (2006).

[3] S. Nagaoka, K. Ikemoto, T. Matsumoto, M. Mitsui, and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6891 (2008).

[4] 堀内一樹他、第 4 回分子科学討論会 2010 (大阪) 2P071.

[5] J. Neugebauer, M. Reiher, C. Kind, and B. A. Hess, *J. Comput. Chem.* **23**, 895 (2002).

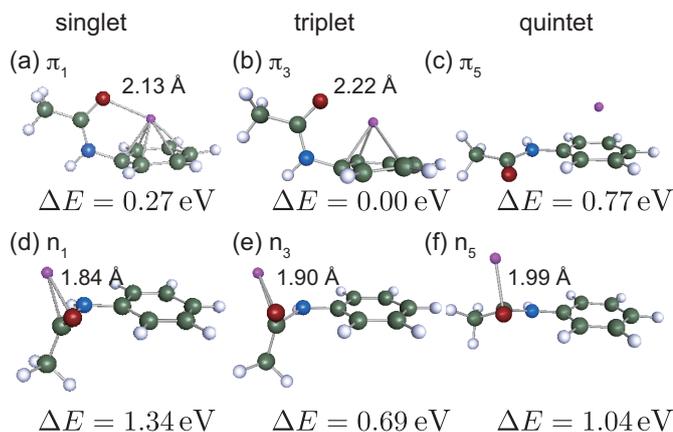


図 1 Ti-Acetanilide の最適化構造と相対エネルギー

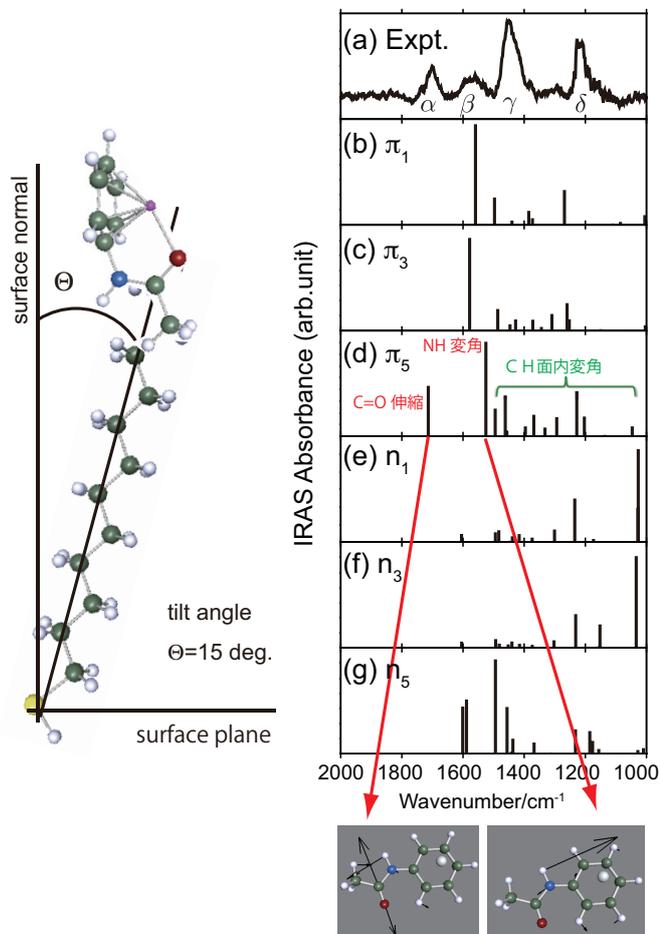


図 2 左:IRAS の計算モデル。右:Ti-Acetanilide の IRAS スペクトルと振動モード

2 光子光電子分光によるルブレン/HOPG 表面の電子状態と分子配向

(阪大院・理) ○寺脇理恵、 上羽貴大、 Juyeon Park、 北河康隆、 奥村光隆、
山田剛司、 加藤浩之、 宗像利明

【序】近年、有機薄膜デバイスの研究が進められており、薄膜と基板界面の電子状態への注目が高まっている。しかし、非占有準位に関する研究は非常に少なく、励起状態の生成過程も十分には知られていない。本研究では、空孔移動度が高いことで知られるルブレンを取り上げ、HOPG 基板上に蒸着したルブレン膜の非占有準位を 2 光子光電子(2PPE)分光を用いて測定した。その結果、基板の鏡像準位を介して励起状態を生成する経路を見出した。

【実験】光源には波長可変 Ti:Sa laser の第 3 高調波(パルス幅 100 fs、繰返し周波数 76 MHz、波長 4.23~4.56 eV)を用い、超高真空チャンバー内の試料に集光した。表面垂直方向に放出された光電子を、エネルギー分解能 20 meV のアナライザー(VG:CLAM4)で検出した。HOPG は大気中で劈開後、超高真空中で 680 K、50 h 程度加熱して清浄化した。ルブレンの蒸着および測定は室温で行った。また被覆率は、HOPG 基板上の鏡像準位(IPS)の蒸着量変化から規定した。

【結果・考察】 Fig.1 に被覆率 0.6 ML における UPS(左)、2PPE スペクトル(右)、分子軌道計算によるエネルギー準位(下)を示す。HOMO は UPS から、LUMO は波長依存 2PPE スペクトルと分子軌道計算から特定した。IPS1 と IPS2 は、偏光依存性と角度分布の測定結果から、それぞれ HOPG 基板上およびルブレン分子膜上の IPS であると確認した。また、矢印で示すように、占有準位(軌道番号 132 付近)から LUMO への共鳴励起と HOMO から Ln(同 148 付近)への共鳴励起が強度変化に表れている。その他のピークもテトラセン環の π および π^* 準位に帰属できる。

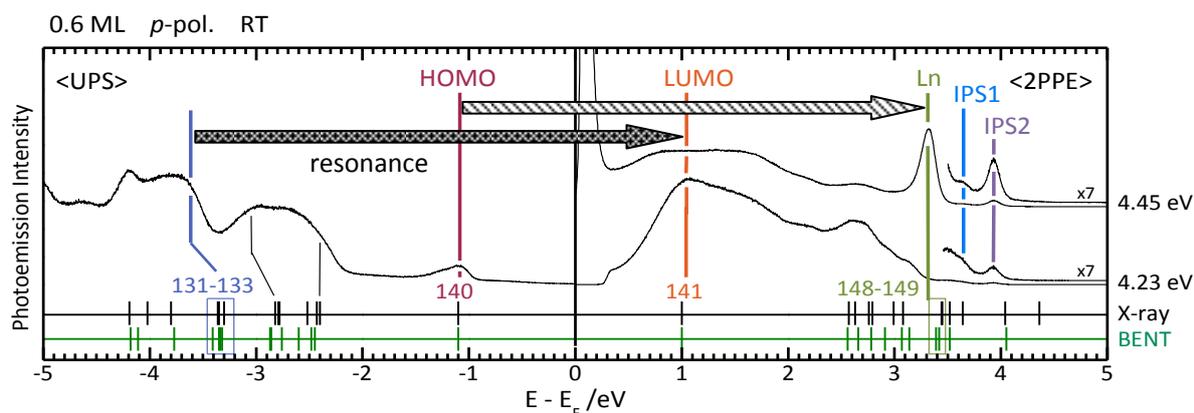


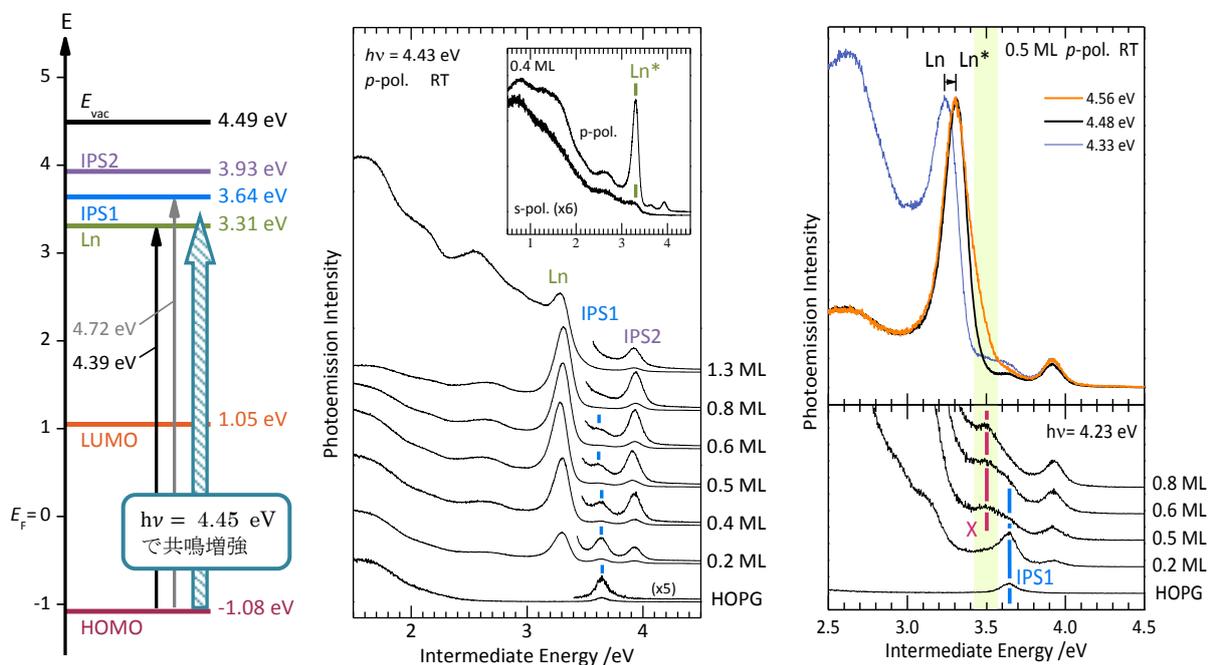
Fig.1 ルブレン(0.6 ML)/HOPG の UPS スペクトル(左)、2PPE スペクトル(右)、X 線構造とベント構造における分子軌道計算によるエネルギー準位(下)

Fig.2 に波長依存測定から得たエネルギーダイアグラムを示す。注目すべきは、HOMO-Ln 間のエネルギー差が 4.39 eV であるにもかかわらず HOMO から Ln への共鳴励起が $h\nu \approx 4.45$ eV

で顕著に増加することである。ここで Fig.3 に示した被覆率依存性を見ると、被覆率の増加に伴って分子由来のピーク強度が全体的に増大するのに対し、共鳴増強は次第に顕著でなくなり、1 MLを上回る被覆率では確認できなくなった。すなわち、IPS1 が消失すると Ln への顕著な共鳴励起は起こらなくなった。このことから、Ln への励起には HOMO からの分子内励起以外に HOPG 上の IPS1 を介した経路が存在することが示唆される。

共鳴励起の詳細を探るため、Ln 付近の拡大図を Fig.4 に示す。被覆率の増加に伴って基板の IPS1 は減少する。一方、低エネルギー側の成分 X は増加している(下図)。また Ln のピーク位置は励起波長を短くすると Ln*へシフトする(上図)。このことから、Ln と IPS1 の相互作用により Ln*と X が生成すると考えられる。そして、この2つの準位が相互に励起電子を供与することで、共鳴励起の増強が生じているものと推測される。このことは、Fig.3 の挿入図に示すように、 $h\nu = 4.43$ eV での s-pol.光励起の実験において、Ln*は観測されるが強い共鳴増強が起こらないことと矛盾しない。すなわち、s-pol.光励起では、選択則によって基板から IPS への遷移が起こらないために増強効果が得られなかったものと理解できる。

ルブレンの π 軌道と IPS が相互作用することから、p 軌道は基板に対して平行に近い配置、すなわちテトラセン環が立った分子配向をしていると考えられる。このことは偏光依存性からも確認できる。分子軌道計算によれば、実験で確認されたテトラセン環 $\pi - \pi^*$ 軌道間励起の遷移双極子モーメントの多くは長軸に平行である。一方、分子由来のピーク強度の s/p-pol.比は、通常 1/3 程度であることが多いが、< 1 ML では約 1/10 と小さく、厚膜ではさらに小さい値となった。これらの結果は、分子が表面に対しておよそ垂直方向を向いていることを示すものである。



(左) Fig.2 ルブレン(0.6 ML)/HOPG におけるエネルギーダイアグラム

(中央) Fig.3 $h\nu = 4.43$ eV における被覆率依存 2PPE スペクトルと 0.4 ML における偏光依存 2PPE スペクトル(挿入図)

(右) Fig.4 (上図) 0.5 ML における波長依存 2PPE スペクトルの拡大図。Ln、Ln* の強度が一致するよう規格化した。(下図) $h\nu = 4.23$ eV における被覆率依存 2PPE スペクトルの拡大図

X線散乱法による有機半導体の膜成長・構造の研究

(岩手大工¹, Uni. Tübingen²)○細貝拓也^{1,2}, A. Gerlach², A. Hinderhofer², 渡辺剛¹, 吉本則之¹, F. Schreiber²

【序】

鏡面反射条件下で単色化した平行 X 線の散乱強度を測定することを X 線反射率法(XRR)と呼ぶ。XRR は基板上に堆積したターゲットの表面モルフォロジーや電子密度、周期構造に依存し、X 線回折法(XRD)と同様にその場実時間観測が行えることから膜成長ダイナミクスの研究に広く用いられてきた。一方、我々はこれまでに有機半導体薄膜の基板上第一層目からの膜成長機構、または膜構造と光物性の関係を明らかにするため、真空蒸着中に実時間で 2D-XRD の測定および XRR と光反射吸収法(DRS)の同時測定が可能な真空蒸着装置(Fig. 1)を作製し、実時間観測の研究を行ってきた[1,2]。本発表ではまずこれらの測定手法を紹介し、シリコンウエハー上のフッ素化銅フタロシアニン(F₁₆CuPc)の実験結果を中心として最近の我々の研究結果を報告する。

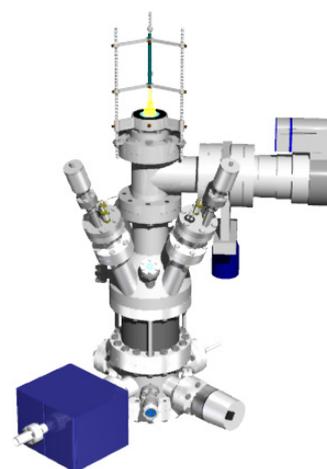


Fig. 1 Real-time XRR/DRS 測定装置のデザイン[1].

【実験】

本実験はフランスの第3世代放射光施設(European Synchrotron Radiation Facility: ESRF)のビームライン ID10B で行った。超高真空下で加熱清浄化した native SiO₂/Si ウエハー上に昇華精製法で純化した F₁₆CuPc を速度 0.1-0.2 nm/min で蒸着した。XRR および DRS の測定の詳細は文献[1]を参照頂きたい。

【結果と考察】

Fig. 2(a)に実時間 XRR の 3 次元プロット図を示す。X 線の入射角度 θ は基板法線方向の散乱ベクトル $q_{\perp}(=4\pi\sin\theta/\lambda)$ で表した。蒸着時間に依存して現れた反射率の振動は入射光と 3 次元成長した薄膜(と基板)からの反射光との干渉に起因する。 $q_{\perp}=0.42 \text{ \AA}^{-1}$ の回折ピークは 1.50 nm の格子周期に対応し、これまでに報告されている F₁₆CuPc が基板法線方向に傾いた配向のものと大体一致している[3]。Fig. 2(b)にこの回折周期の半分の散乱ベクトル(anti-Bragg point)点における反射率の膜厚依存性を示す。膜厚増加に伴う強度振動の大きな減衰は表面ラフネスの増加に対応し、初め 0.7 nm で見られた dip(I)以降の振動周期は上記の傾き配向の格子定数とほぼ一致している。初めの 0.7 nm は、分子が π 共役面を基板に平行に配向し 2 分子層の厚さに良く対応し、Oteyza らが以前に指摘した吸着初期における平行配向の結果[3]を再現している。ただし、面内回折測定の結果から、この平行配向の層はアモルファス状態であることが分かった。これらの結果は後で述べる光吸収スペクトルの結果を良く説明する。

Fig. 3(a)に XRR で決定した各膜厚の DRS スペクトルを示す。図の Interface スペクトルは Fig. 2(b)の最初の 0.7 nm の膜厚、それ以降の ML は傾き配向の分子層数に対応している。Interface スペクトルは溶液中に分散させたものと大きな共通点がある一方、1 ML とそれ以降のものとで異なった構造を示している。Oteyza ら[3]による 1 ML 以降の面内パッキング構造変化(Fig.3 (b))と Kasha ら[4]による励起子理論を考慮するとこれらのスペクトル変化はよく説明できる。すなわち、初めの平行配向の 2 分子層はアモルファス状態であるため溶液中で分散した単分子の光吸収スペクトルと類似しており、傾き配向の 1 ML は分子の遷移双極子モーメントが head-to-head 配置、2 ML 以上では head-to-tail 配置に近いためにそれぞれ溶液の極大吸収エネルギーから高エネルギー側また低エネルギー側にピークが現れたと解釈できる。

以上に示したように、実時間 XRR/DRS 測定は有機薄膜の一層目からの膜構造・成長および光物性を研究するツールとして非常に有効である。筆者らは今後、これらの手法をその他の分子の系や溶液成膜に展開することを考えている。本発表では時間が許す限り、その他の我々の結果(1) 2D-XRD による有機半導体薄膜の実時間膜成長観察[2a]、(2)有機ヘテロ接合系における下地薄膜の役割 [2b]、(3)有機共蒸着膜の混晶 [2c]、について紹介するつもりである。

【参考文献】

- [1] T. Hosokai, et al., APL., **97**, 063301 (2010).
 [2] (a) 渡辺剛：リアルタイム 2D-GIXD によるオリゴチオフェン蒸着膜の形成過程の観察、第 71 回応用物理学学会学術講演会: (b) A. Hinderhofer, et al., J. Phys. Chem. C in print : (c) A. Hinderhofer, et al., J. Chem. Phys., 134, 104702 (2011).
 [3] D. G. de Oteyza, et al., J. Am. Chem. Soc., 128, 15052(2006).
 [4] M. Kasha, et al., Pure Appl. Chem. 11, 371 (1965).

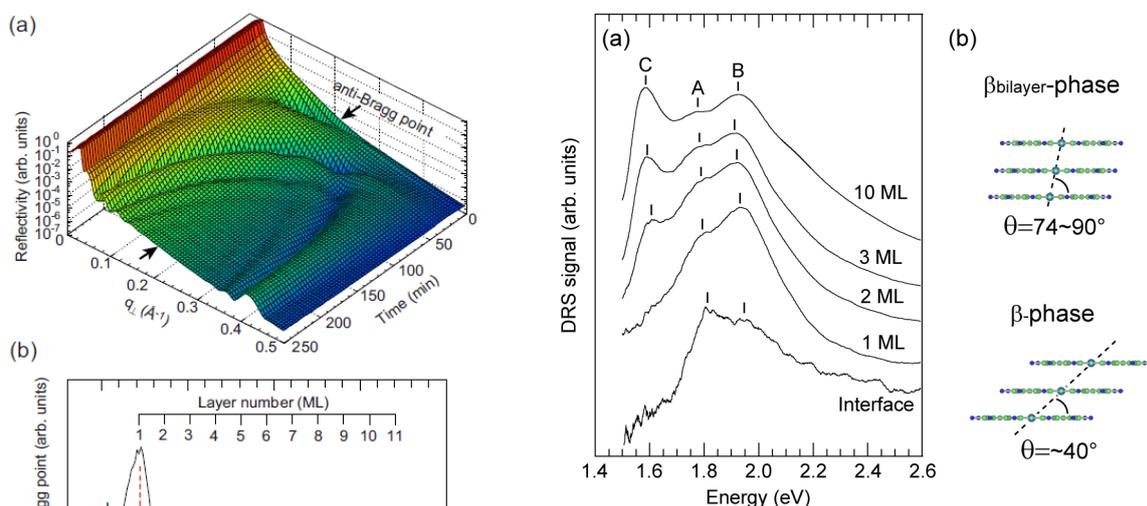


Fig. 2 F₁₆CuPc/nSiO₂の(a)実時間 XRR と (b)anti-Bragg point の強度振動パターン

Fig. 3 (a) DRS スペクトルの膜厚依存性。それぞれのスペクトルは XRR と同時に実時間で測定され、interface は Fig. 2(b)の最初の 0.7 nm の膜厚、それ以降の ML は傾き配向の分子層数を示す。(b) F₁₆CuPc(>1 ML)が取り得る二種類の面内パッキング構造 [3]。