

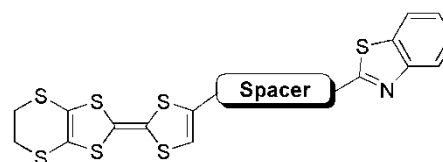
様々な Spacer を有する TTF-ベンゾチアゾール複合分子の開発

(大阪府立大院・理) ○林 定快, 横田 小夜, 大前 利佳, 辻本 啓次郎, 藤原 秀紀

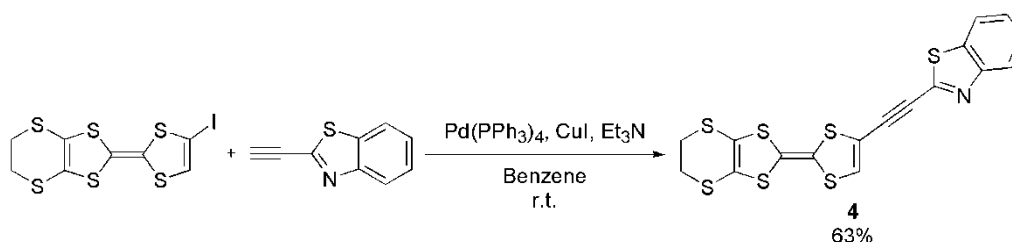
【序】我々は外場応答型分子性導体の開発を目的とし、伝導性と光機性能が融合した新しい機能性物質の開発を目指して、強い蛍光性を有する光応答性部位であるベンゾチアゾール (BTA) をテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に導入した複合分子の開発を行い、その各種機能性などについて検討を行ってきた。この分子では、光励起による TTF と BTA の間の電荷移動に基づく光電変換機能性の発

現が期待でき、カルコゲン原子の置換や、 π 電子系の拡張における分子間相互作用の強化による伝導性の向上、Spacer 部位の調整による分子内相互作用の制御、4 級アンモニウム塩への変換による最大吸収波長の長波長化なども可能である。今回、EDT-TTF に直接 BTA が結合した 1、EDT-TTF と BTA の間にチオメチレンSpacer、エチレンSpacer、エチニルSpacerを導入した 2-4 の構造と伝導性などの各種物性について検討したので報告する。

【結果と考察】EDT-TTF のヨード体とベンゾチアゾールのエチニル体との菌頭カップリング反応により分子 4 が 63% の収率で赤褐色固体として得られた。



- 1 : No Spacer
- 2 : Thiomethylene Spacer
- 3 : Ethylene Spacer
- 4 : Ethynyl Spacer



DMSO 溶液中での UV-Vis 吸収スペクトルの測定を行った。結果を図 1 に示す。1 は 318 nm と 450 nm、2 は 312 nm、3 は 340 nm と 465 nm、4 は 324 nm と 450 nm にそれぞれ吸収極大を示した。3 では 450 nm 付近に TTF 部位から BTA 部位への CT 遷移が見られたが、チオメチレンSpacerを導入した 2 では CT 吸収が消失した。これはチオメチレンSpacer部分で大きなねじれが生じ、TTF と BTA 間の相互作用が小さくなったためである。またエチニルSpacerを有する 4 の CT 吸収は、エチレンSpacerを有する 3 に比べて若干の短波長シフトが観測された。これは MO 計算からもわかるように、4 では 3 に比べて HOMO-LUMO ギャップが大きくなったためだと考えられる。

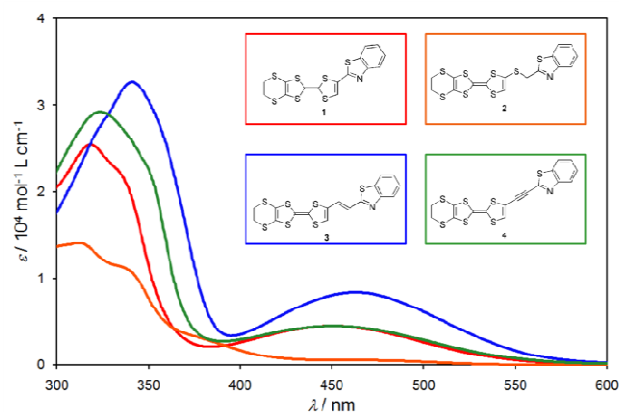


図 1 1-4 の UV-Vis 吸収スペクトル

合成した分子の分子軌道計算を B3LYP / 6-31G** レベルで行った。図 2 に 1-4 の HOMO, LUMO とエネルギー準位を示す。すべての分子において、TTF 由来の HOMO と BTA 由来の LUMO を有している。また、いずれの分子も 2 段階の可逆な酸化還元挙動を示し、その第 1 酸化還元電位の値は 1 : +0.57 V, 2 : +0.53 V, 3 : +0.54 V, 4 : +0.60 V

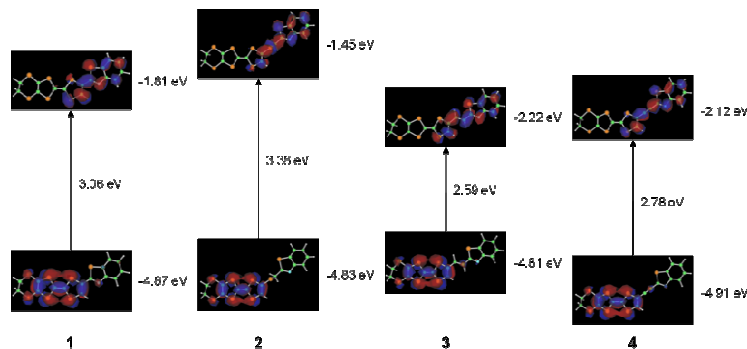


図 2 1-4 の HOMO, LUMO とエネルギー準位

であるが、これらの値は MO 計算から求められた HOMO のエネルギー準位の高低に比較的良く一致している。

1-4 のクロロホルム溶液を ITO ガラス上にスピコートして各分子の薄膜試料を作製した。この薄膜試料の UV-Vis 吸収スペクトル測定と光照射時における電流値の光電化学的測定を行った。図 3 にバイアス電圧 0 V vs Ag / AgCl の時の 4 の薄膜試料における光電流の波長依存性を示す。図 3 のように光電流値のピークと UV-Vis 吸収スペクトルのピークがほぼ一致していることから、吸収された光エネルギーが電流に変換されていることが明らかになった。したがって、4 が光電変換機能を有していることが分かった。

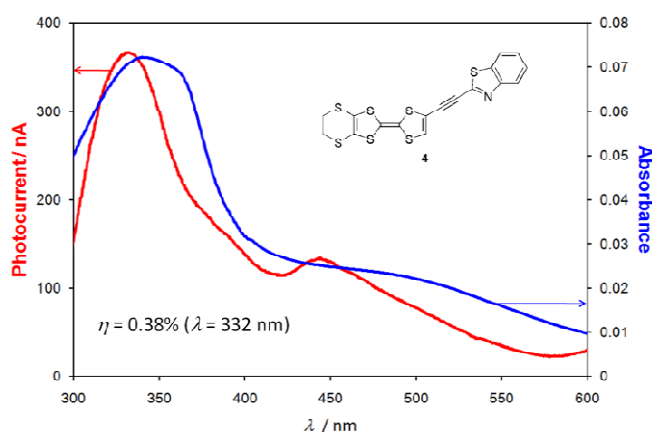


図 3 4 の UV-Vis 吸収スペクトル及び光電流値の波長依存性

また 1-3 の分子においても同様に光電変換機能が観測され、1-4 の分子の中では 3 の光電変換効率が最も高かった。

CH₂Cl₂ / n-hexane からの再結晶により得られた 4 の単結晶の X 線構造解析結果を図 4 に示す。分子 4 は b 軸方向に沿って分子横方向に Head-to-head 型の配列を形成し、TTF の硫黄原子間には 3.56-4.01 Å の短い接触が見られた。重なり積分を計算すると TTF 間は 4.7×10^{-3} 、BTA 間は 2.3×10^{-4} の値を示し、b 軸方向に沿って比較的良好な分子間相互作用が存在していることが明らかになった。したがって、b 軸方向には伝導パスが形成されていると考えられる。

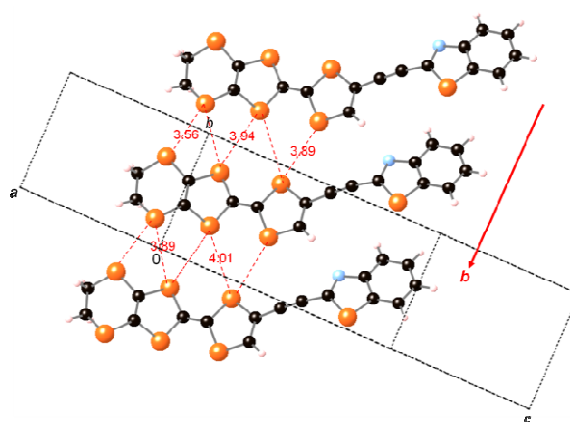


図 4 4 の結晶構造

当日は 4 の単結晶での光誘起伝導性について検討した結果を報告する予定である。

Electroabsorption Measurements of Dye-sensitized Solar Cells

Kamlesh Awasthi ^a, Hung-Yu Hsu ^b, Liyang Luo ^b, Eric Diau ^b, Yuan-Pern Lee ^b, and Nobuhiro Ohta ^a

^a Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

^b National Chiao Tung University, Taiwan

[Introduction] Dye-sensitized solar cells (DSSC) using ruthenium complexes, zinc porphyrins and metal free organic dyes have received much attention because of their high performance and low cost production. Recently, a series of benzimidazole ligands based heteroleptic ruthenium complexes, such as RD5 [Ru(dcbpy)(1-benzyl-2-(pyridine-2-yl)benzimidazole)(NCS)₂], RD12 and RD11, have been designed and synthesized for the application of DSSC devices. The nature of benzimidazole ligands exerts a significant influence on photovoltaic properties of ruthenium complexes. It was found that the DSSC device made of RD5 shows higher photovoltaic performance than that of the devices made of RD12 and RD11, which is comparable with the device made of well known N719 [cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II) bis (tetrabutyl) ammonium] dye [1, 2]. These differences are mainly expected from the benzimidazole ligands dependent light harvesting ability and the charge recombination kinetics of the complexes. For the solar cell device performance, metal oxides, particularly TiO₂, are commonly used as a support for dye adsorption and as semiconductors in electron-transport processes. Thus, the understanding of the mechanism governing the efficiency at the molecular level for benzimidazole ligands based ruthenium complexes under operating conditions might provide important clues for the optimization of chemical structure.

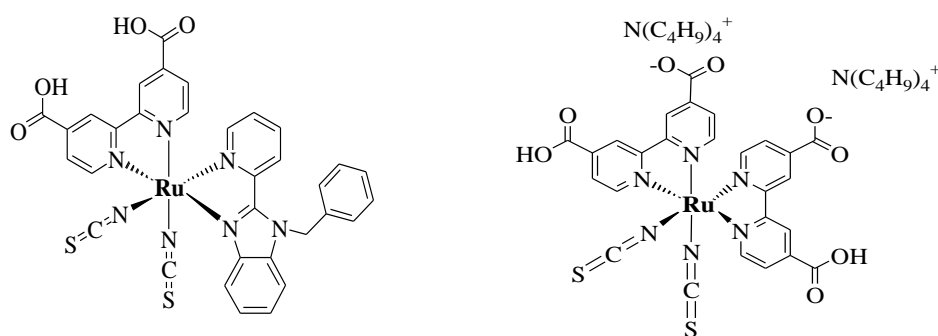


Fig. 1. Molecular structures of RD5 and N719

In the present study, electroabsorption (E-A) spectra for the thin films of benzimidazole-functionalized ruthenium complexes (RD5, RD12 and RD11) and on the surface of TiO₂ and Al₂O₃ have been measured to examine the photoexcited electronic properties. The results were compared with those of N719 dye.

[Experiments] The ruthenium complexes were deposited on an indium-tin-oxide (ITO) coated quartz substrate by spin coating method. To load the ruthenium complexes on the

surface of TiO_2 or Al_2O_3 , first a paste composed of TiO_2 or Al_2O_3 particles was coated on a TiCl_4 -treated fluorine-tin-oxide (FTO) coated glass substrate with repetitive screen printing and then sintered at 500°C . The sintered TiO_2 or Al_2O_3 films were immersed in complex solutions for dye loading on the films. The PMMA film was deposited on free and on the loaded ruthenium complexes on the surface of TiO_2 or Al_2O_3 . A semitransparent aluminum (Al) film was further deposited on the PMMA film by a vacuum deposition technique. ITO or FTO and Al were used as electrodes in the E-A measurements. The total thickness of the loaded complex on the surface of TiO_2 or Al_2O_3 was determined to be about 2 to $3\mu\text{m}$. The thickness of the PMMA film was about $0.5\mu\text{m}$. E-A spectra were obtained at the second harmonic of the modulation frequency of the applied electric field.

[Results and Discussion] The stark shifts were observed for ruthenium complexes under different conditions, which results from the spectral broadening and the spectral shift in absorption spectra, as a result of the change in dipole moment and polarizability between the ground and excited states [3]. The change in dipole moment for free complexes, i.e., without TiO_2 or Al_2O_3 , were observed in the following orders $\text{RD5} > \text{RD12} > \text{RD10}$. This trend is similar to that of the solar cell efficiency $\text{RD5} \geq \text{RD12} > \text{RD10}$. The change in dipole moment of free N719 dye is quite higher than that of the above-mentioned complexes. In the surface of TiO_2 or Al_2O_3 , on the other hand, the change in dipole moment and polarizability depends on the nature of loaded dyes in TiO_2 or Al_2O_3 films, which is different from the observed changes in dipole moment and polarizability under free condition. For example, the observed change in dipole moment of free RD5 complex following absorption is about 4 Debye, whereas the change in dipole moment becomes larger on the surface of TiO_2 and Al_2O_3 films ($\sim 8\text{D}$). Such a difference of the change in dipole moment may be due to the environmental dependent electron transfer efficiency of RD5. Inconsistency was also observed for other complexes, i.e., the magnitude of the change in dipole moment on the surface of TiO_2 or Al_2O_3 does not follow the trend of the change in dipole moment of free complexes. However, it is important to note that the change in dipole moment becomes higher in TiO_2 and Al_2O_3 films in comparison of free complexes.

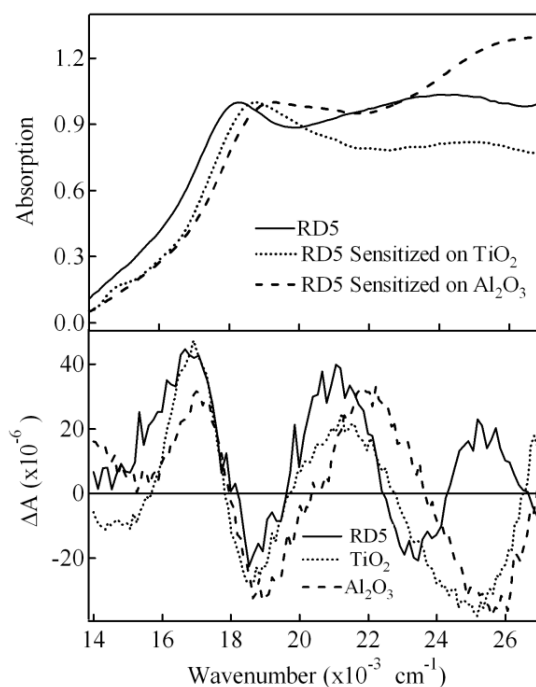


Fig.2. Absorption (upper) and electroabsorption (lower) spectra of RD5 complex under different conditions.

References:

1. Wei-Kai Huang, et. al., Chem. Commun., 2010, 46, 8992-8994.
2. Md. K. Nazeeruddin, et. al., J. Phys. Chem. B 2003, 107, 8981-8987.
3. N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn, 2002, 75, 1637-1655.

4P033

新規キラル BEDT-TTF 誘導体とその錯体の合成および構造と物性

(東大物性研¹, 神戸大院理², ノッティンガム大³) クリヴィカス サラ¹, ○橋本 千歩¹,
市川 敦¹, 高橋 一志², 木俣 基¹, 田島 裕之¹, ウォリス ジョン³, 森 初果¹

【序】

近年、有機伝導体研究において対称中心、鏡面および映進面をもたない不斉結晶について、その多様な物性への期待から研究が盛んに行われている。例えば「光学的現象 (旋光性、第二次高調波 SHG、ファラデー、カー効果、磁気円二色性)」「磁氣的現象 (弱強磁性)」「電氣的現象 (焦電性、ピエゾ効果、強誘電性、電流磁気効果)」などである。[1]特にキラル(光学活性)分子が構成成分となる分子性結晶ではその回映軸をもたない性質上、分子配列に関わらず不斉結晶を与えることができる。そこで、今回は Fig.1 に示すキラル BEDT-TTF 誘導体の合成およびその錯体の作製を行い、結晶構造などを調べたので報告する。

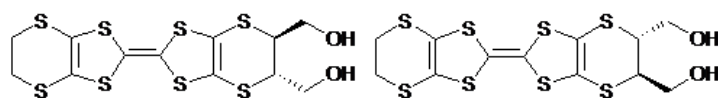
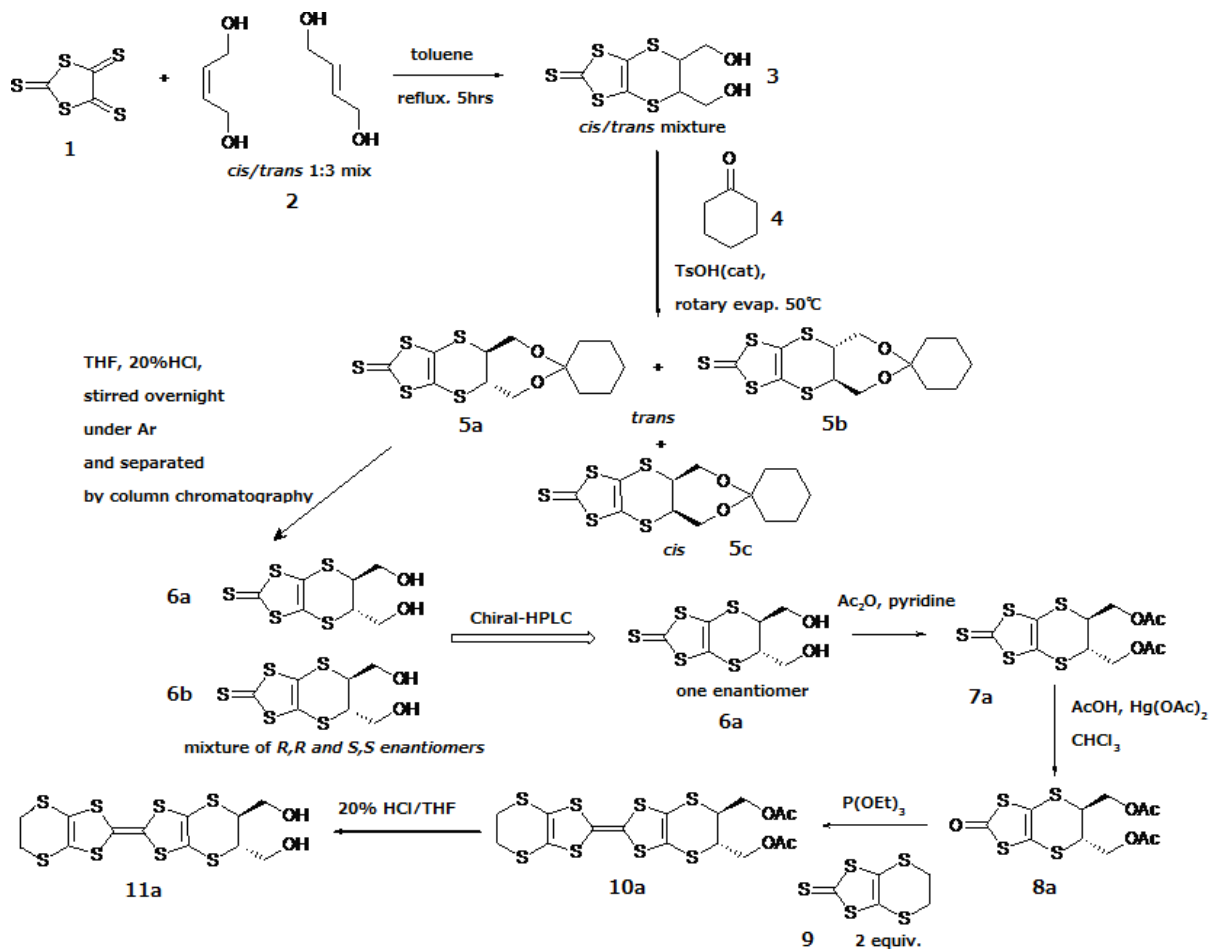


Fig.1 *trans-vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET の構造式

【キラル分子の合成】

まず、以下に本実験で行った合成経路を示す。



Scheme1 11a の合成経路

Scheme1 に示すように、**1,2** を反応させて **3** にした後、**4** を用いてヒドロキシル基を保護した。その後カラムクロマトグラフィーを用いて *trans* 体 **5a,5b** のみを抽出し、20%塩酸を用いてジオール **6a,6b** に戻した。さらにキラル HPLC にかけて(*S,S*)体 **6a** と(*R,R*)体 **6b** の分離を行った。Scheme1 では以後(*S,S*)体 **6a** についての反応を示してある。こうして得られたエナンチオピュアなジオールのヒドロキシル基をアセチル基で保護して **7a** とした。**7a,7b** が確かに光学活性な *S,S*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET と *R,R*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET であることを、CD スペクトル(Fig.2) と、エステル化した **7a** の X 線構造解析により明らかにした。さらに酢酸水銀を用いてチオン体をケトン体 **8a** にした。その後 **9** とクロスカップリング反応を行い、最後に 20%塩酸を用いて保護基を外し、エナンチオピュアな *trans*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET を得ることに成功した。[2]

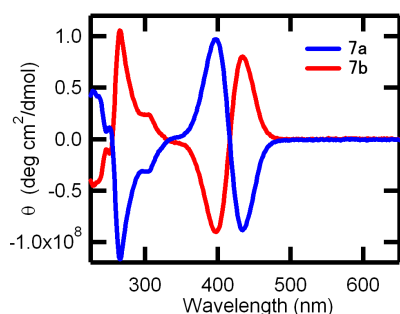


Fig.2 **7a** と **7b** の CD スペクトル



Fig.3 **7a** を安息香酸でエステル化した分子の構造

【結晶構造】

まず今回は、ドナー *rac*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET (7mg) と、電解質 TBA · ClO₄ (22mg) 存在下、ジクロロメタン中、0.5 μA で 4 日間電解して濃茶色板状結晶を得た。得られた結晶 [*rac*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET]₃ClO₄ の結晶構造を Fig.4 に示す。[3]結晶学的に独立な分子はドナー 3 分子とアニオン 1 分子であった。またドナー分子中 2 分子は(*S,S*)体(赤色)で 1 分子は(*R,R*)体(青色)のラセミ結晶であることが明らかとなった。ドナー配列は α 類似型であり、Fig.4 に示すように(i)(ii)カラムは電荷が分離しているが、(iii)は均一な電荷 +0.29 を有していることがわかった。今後はエナンチオピュアなドナーとアニオンを用いて電荷移動錯体を作成する予定である。

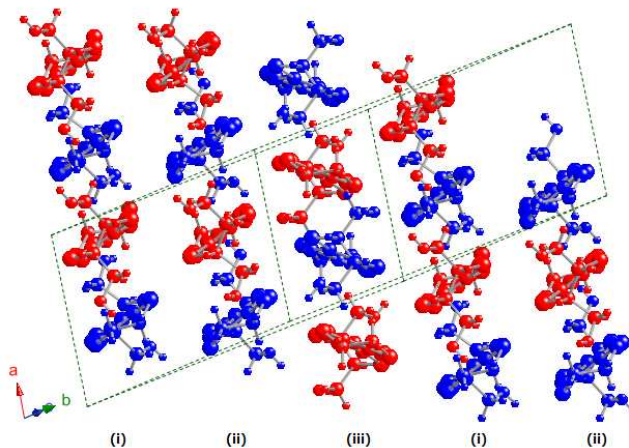


Fig.4 [*rac*-*vic*-Bis(hydroxymethyl)-ET]₃ClO₄ のドナー配列

【参考文献】

[1] N. Aavari and J. D. Wallis, *J. Mater. Chem.* (2009) 4061.

[2] R. J. Brown, A. C. Brooks, J. Griffiths, B. Vital, P. Day and J. D. Wallis, *Org. Biomol. Chem.* (2009) **5** 3172-3182.

[3] 結晶学的データ: triclinic, P1, $a = 8.653 \text{ \AA}$, $b = 17.321 \text{ \AA}$, $c = 19.294 \text{ \AA}$, $\alpha = 70.334^\circ$, $\beta = 80.611^\circ$, $\gamma = 81.454^\circ$, $V = 2673.0 \text{ \AA}^3$, R; R_w = 0.0787; 0.1858, GOF = 1.630.

TTF COONH_4 塩の混合原子価状態変化による物性制御への試み

(物質・材料研究機構) ○寺内毅, 小林由佳

【緒言】 Siを代表とする無機半導体の優れた点は、不純物添加によりドープレベルを変化させ、任意にキャリア濃度を制御できるところにある。これまでに我々は、セルフドーブ有機塩橋物質、テトラチアフルバレン-2-カルボキシレート アンモニウム塩（以下、 $\text{TTF}\text{COO}\cdot\text{NH}_4^+$ ）を見出しており、その合成法、キャリア発生機構について報告している[1]。この物質は、溶液内のプロトン化反応をきっかけとしてラジカル生成反応が進行するため[2]、ドーピングプロセスにおいて結晶化溶媒の影響を大きく受けるものと予想される。そこで本研究では、種々の溶媒を用いて $\text{TTF}\text{COO}\cdot\text{NH}_4^+$ 塩のセルフドーブを行うことにより、ドープレベル制御の可否について検討すると共に、得られた塩の組成評価を行った。もしも、ドープレベルを結晶化溶媒によって多段階に制御できるならば、望みとする混合原子価状態を簡便に得ることが可能となり、ひいては電子物性の精密制御に繋がる重要な合成手法となり得る。

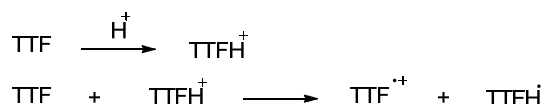


図1 TTFのプロトン化とラジカル生成反応 [2]

【実験】 種々の溶媒に溶解した TTFCOOH 溶液に28%アンモニア水溶液を添加し攪拌して、5℃で一晩静置した。得られた粉末微結晶を濾過、乾燥した後に収率を算出した。塩の組成は元素分析及び重DMSOに溶解した ^1H NMR(600MHz)測定により同定した。また、得られた粉末微結晶サンプルの拡散反射スペクトルを200 - 2000nmの波長領域について測定した後に、同一のサンプルを用いてESR測定を室温条件で行った。それぞれのサンプルのESRスピニングナルの面積を標準物質と比較することによりスピン濃度の定量を行った。

【結果と考察】 結晶化溶媒に応じて結晶成長速度に差異が生じると共に、得られた結晶の色に若干の違いが認められた。さらに、 ^1H NMR測定からTTF環上のプロトン(Ha)のケミカルシフトが結晶化溶媒に応じて変化することが分かった(図2)。各種溶媒と収率、 ^1H NMRケミカルシフトを表1に示す。

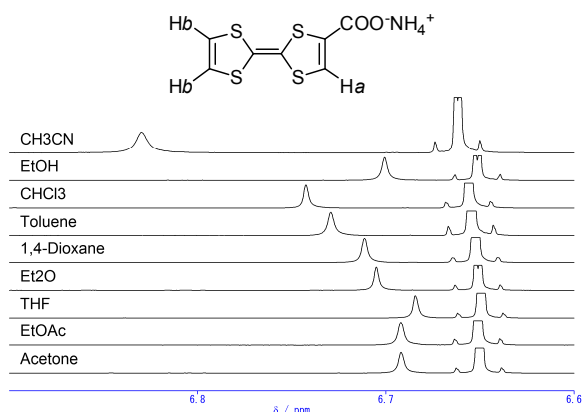


図2 $\text{TTF}\text{COO}\cdot\text{NH}_4^+$ 塩のプロトンケミカルシフトの結晶化溶媒依存性

表1

Solvents	Yield (%)	Chemical shift (ppm)	
		Ha	Hb
CH_3CN	22.7	6.83	6.66
EtOH	26.2	6.70	6.65
CHCl_3	39.2	6.74	6.66
Toluene	22.8	6.73	6.65
1,4-Dioxane	62.9	6.71	6.65
Et_2O	48.3	6.71	6.65
THF	42.5	6.68	6.65
EtOAc	14.2	6.69	6.65
Acetone	21.8	6.69	6.65

次に、粉末微結晶の拡散反射スペクトルをKM変換により吸収スペクトルに変換したチャートを図3に示す。全体的に、800nm以下の領域のバンド内遷移に由来する吸収と800nmの長波長領域のバンド間遷移に由来する吸収に分類されることが分かる。いずれにおいても、結晶化溶媒の誘電率が高く、TTF環上のプロトン(Ha)のケミカルシフト値がより低磁場に検出されるサンプルほど吸収強度が高く、特に長波長領域の吸収に有意な差が認められた。これは、塩の混合原子価状態に依存する吸収であり、ドープレベルの違いを反映しているものと考えられる。

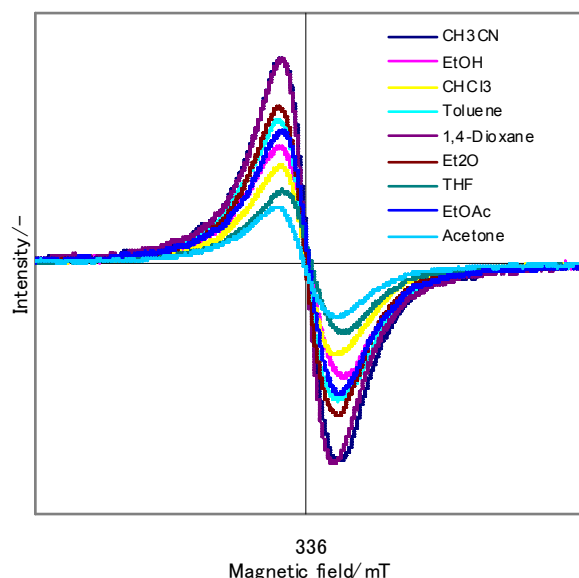
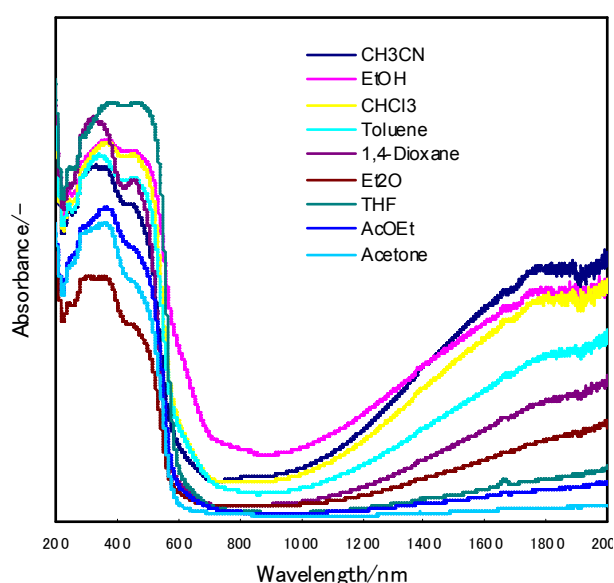


図3 TTF·COO·NH₄⁺粉末微結晶の拡散反射スペクトル 図4 TTF·COO·NH₄⁺粉末微結晶のESRスピニングナル

TTF·COO·NH₄⁺塩の量を規格化したESRスピニングナルを図4に示す。それぞれのシグナルのg値は異方性を含むものであるが2.006045 - 2.006285の範囲にあり、詳細なるESR解析から同定された値とほぼ一致する[3]。これにより、結晶溶媒種に依存せずに同種のTTFラジカルカチオンが結晶内に発生していることが分かる。一方で、ラジカル種の発生量は結晶溶媒に大きく依存しており、その強度は光吸収スペクトルの長波長領域の吸収強度と溶液中でのTTF環上プロトンのケミカルシフト値との間で正の相関関係が認められた。これらの分析から、結晶化溶媒によるドープレベルの多段階制御が可能であることが明らかとなった。当日はその詳細について報告する。

[1] Kobayashi, Y., Yoshioka, M., Saigo, K., Hashizume, D., Ogura, T., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9995-10002.

[2] Giffard, M., Alonso, P., Garin, J., Gorgues, A., Nguyen, T. P., Richomme, P., Robert, A., Roncali, J., Uriel, S., *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 298-300.

[3] Furukawa, K., Nakamura, T., Kobayashi, Y., Ogura, T., *J. Phys. Soc. Jpn.* **2010**, *79*, 053701.

オレイン酸の自己集積体の多様性とその動的挙動に対する 構造解析からの検討

(北大院理*・東大院総合**) ○景山 義之*・岩城 紗智子*・鈴木 健太郎**・菅原 正**・武田 定*

【序】 水中において、脂質二分子膜が同心円状に積層した管状の自己集合体は、ミエリン形と呼ばれる。例えば、リン脂質を水に浸すと、その界面からミエリン形が直線的に成長する。これが屈曲することで、らせん状のミエリン形が形成されることが知られており、¹ その形成挙動に興味を持たれている。² オレイン酸ナトリウム(**1**)は、水中において、Fig.1 のように、pH に依存した自己集積挙動を示す。すなわち、pH 9 ではユニラメラベシクルを、pH 7 では油滴を形成する。我々は、先に、pH 8 付近において、らせん状ミエリン形と類似した百 μm 以上の大きさの集合体が形成することを見だし、その運動について報告した。³ また、同じ pH 領域では、数十 μm の大きさの渦巻き型や釣鐘型など、特徴的な形状の集合体も観測される(Fig.2)。このような巨大で柔らかい分子集合体に対して、構成分子の性質や、分子間に働く相互作用を解析することにより、集合体形成の仕組みを理解し、構造変化の誘起や構造制御することは興味深い。

その一環として、今回、**1** の自己集積挙動の添加物による効果と、マイクロビーム X 線小角散乱実験による構造解析を行ったので報告する。

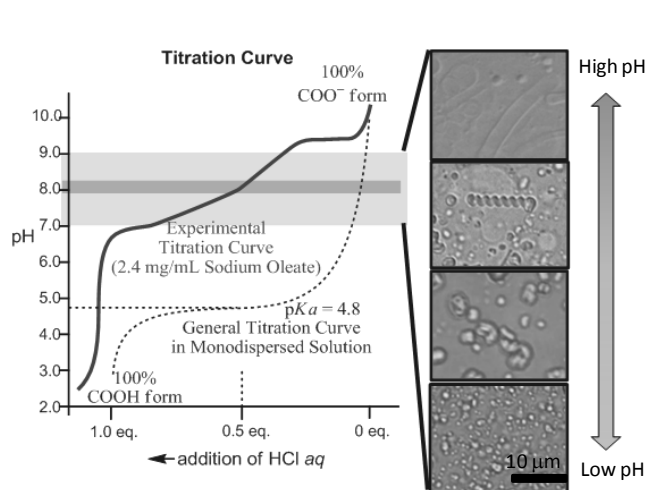


Fig.1 (left) pH titration curve of **1**;
(right) pH-dependent self-assembling of **1**.

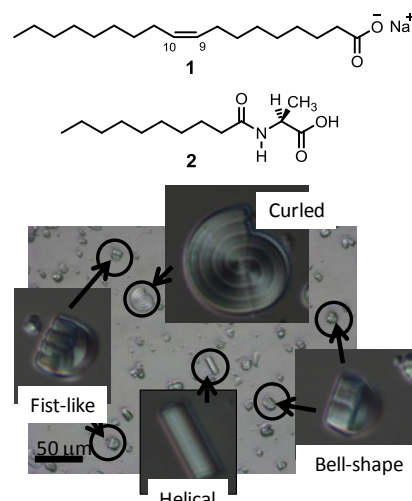


Fig.2 Several self-assemblies of **1** formed in pH 7.8 bicine buffered solution.

【結果と考察】 滴定曲線より、pH 8 の水中では、オレイン酸はオレートアニオンと混在した状態で自己集合体を形成していると考えられる(Fig.1)。

オレイン酸ナトリウム(**1**)に対し、0.1–1.0 wt%の *N*-デカノイル-L-アラニン(**2**)を加え、pH~8 のピシン緩衝液に分散させたところ、末端に塊を有するらせん状集合体が形成される

ことを見出した。また、らせんは、塊を足場とし、巻き運動をしながら伸張し、数日後にはセンチメートルスケールの長さになった(Fig.3)。このことは、水中に分散している **1** や **2** が、塊に取り込まれた後に、ラメラ状に配列し、らせん状集合体となって塊から出ていることを示唆している。

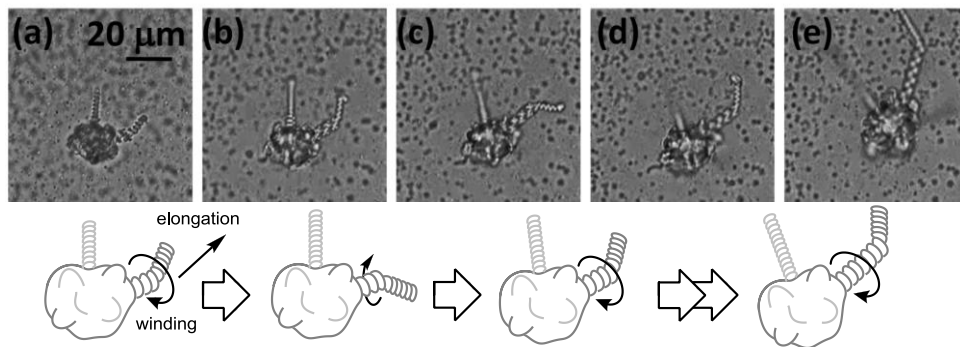


Fig.3 Elongation of helical structure observed by optical microscopy.

高エネルギー加速器研究機構 PF-BL4A のシンクロトロン X 線によるマイクロビーム X 線小角散乱実験(Fig. 3)の結果、散乱パターンは、集合体によって異なることが分かった(Fig. 4)。つまり、集合体内部での分子の配列の違い(推定構造を Fig.4 に示す)が、観察される構造の違いにつながっている。また、pH 7.7~8 の溶液中で、同様の形状を持つ集合体の層間距離 d を比較したとき、pH が高いほど大きい値($\Delta d = 3.3$ nm)を示した(Table 1)。これは、オレイン酸の酸解離による、自己集積膜の間に働く静電相互作用の増大によるものと考えられる。さらに、**2** を添加することにより、 d の値は小さくなった(Table 2)。これは、添加分子によって、集合体内部での分子の配向が変化したことによると推定している。

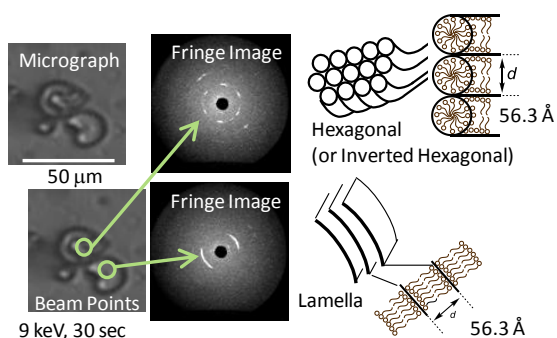


Fig.4 Individual SAXS measurement (right illustrations are possible structures).

Table 1. Thickness of amellar consisted of **1** measured by SAXS.

pH	d / nm
7.77	53.5
7.86	56.8
7.96	58.5

in phosphate buffer

Table 2. Thickness of lamellar consisted of **1** and **2** measured by SAXS.

ratio of 2	d / nm
0 wt%	55
0.2 wt%	52
1.0 wt%	49

in bicine buffer

【謝辞】本研究は、平成 22 年度笹川科学研究助成・平成 21・22 年度 北海道大学グローバル COE「触媒が先導する物質科学イノベーション」・平成 23 年度 科学研究費補助金 若手研究(B)の助成を受けて行った。

¹ 三島清, *生物物理* **33**, 37-40 (1993) と その参考文献.

² 例えば, L.-N. Zou, S. R. Bagel, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 138301 (2006); J.-R. Huang, *Eur. Phys. J. E* **19**, 399-412 (2006).

³ M. Ishimaru, T. Toyota, K. Takakura, T. Sugawara, Y. Sugawara, *Chem. Lett.* **34**, 46-47 (2005).

2つの相転移を有する分子結晶における整流効果

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)○横倉 聖也¹, 高橋 幸裕^{2,3}, 長谷川 裕之^{2,3}, 稲辺 保^{2,3}

【序】

Anthracene-TCNQ (図 1) は、弱い電子供与性分子である Anthracene と電子受容性分子 TCNQ が 1 対 1 で交互に積み重なった交互積層型電荷移動錯体である。本物質の室温での空間群は、 $C2/m$ であり、Anthracene の HOMO、TCNQ の LUMO の対称性を考慮すると、HOMO-LUMO 間で分子軌道の重なりが無いゼロトランスファー材料であると考えられる。しかし、実際の Anthracene-TCNQ 錯体の結晶は、電荷移動錯体特有な黒色を帯びており、これは、Anthracene 分子の振動に起因した軌道の重なりによって電荷移動相互作用が生じていることが示唆される。つまり、本物質は狭義でのゼロトランスファー材料ではなく、X 線構造解析によってみられるゼロトランスファーの状態と電荷移動相互作用のある状態が競合している系であると考えられ、この競合に起因した特異な電子構造の発現が期待できると考えている。

しかし、本物質は高抵抗の物質であり、従来の 2 端子法による測定では、結晶の輸送特性を詳細に測定することができない。ここで、異なるフェルミ準位を持つ金属を電極として用いることで、そのキャリア注入効率の違いから整流特性を得るショットキー型ダイオードの電極構造に注目した。半導体のバンド構造に整合した電極を用いることで、接触抵抗を軽減することが可能であり、バンド構造の変化を敏感に検出できると期待される。

本研究では、Anthracene-TCNQ を半導体として用いた整流素子を作製するとともに、非対称電極を用いた新しい測定方法を用い、Anthracene-TCNQ のバンド構造変化を詳細に調べた。

【実験・考察】

十分に精製した Anthracene と TCNQ を原料として用い、共昇華法により、Anthracene-TCNQ 単結晶を合成した。また、得られた単結晶上に金と銀の非対称電

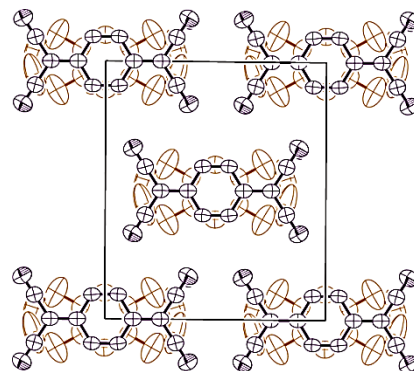


図 1 常温の結晶構造

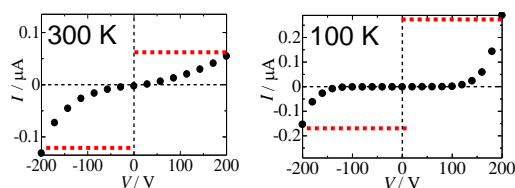


図 2 電流-電圧特性

極を蒸着により作製し、ダイオード構造を作製した。このダイオード素子を用いて常温で電流-電圧特性を測定した。すると図2左のように、3倍程度の整流特性が得られた。これは、金と銀のフェルミ準位が異なり、キャリア注入効率に差が生じたことに起因する。また、100 Kで同様に電流-電圧特性を測定した結果を図2右に示す。図からわかるように、100 Kで整流方向の逆転を観測した。この整流方向の逆転は、温度を下げることで、Anthracene-TCNQのバンド構造が変化し、その結果、キャリア注入効率に変化が生じたためだと考えられる。

続いて、このダイオード素子を用いて抵抗の温度依存性を測定した。その結果、整流方向の逆転は130 K付近で起きていることが確認された。また、温度の低下に伴い、抵抗の急激な上昇や降下が観測された。これらの異常が観測された温度でキャリア注入効率に変化、すなわちAnthracene-TCNQのバンド構造が大きく変化していると考えられる。

これらの異常点近傍である150 K、120 KにおいてX線回折を行ったところ、2つの構造相転移が確認された。図3に本錯体の構造相転移の描像を模式的に示した。常温では空間群が $C2/m$ であり、150 Kでは $P2_1/a$ に転移していた。また、Anthracene分子の振動が弱くなっており、分子の重なりがねじれていることから、HOMO-LUMO間の相互作用のあるバンド構造に転移したことが明らかとなった。続いて、120 KでX線構造解析を行ったところ、空間群が $P1$ に転移していた。このセルには分子の重なりが異なる2つの非等価なカラムが存在していることがわかった。各カラムのTCNQの結合長から電荷移動量を算出したところ、電荷移動量の大きく異なるTCNQが共存していることが示唆された。Anthracene分子の振動はこの温度では止まっていた。

このように、非対称電極を用いた測定で構造相転移の存在が示唆され、実際にDSC測定、X線構造解析で2つの構造相転移の存在が確認された。本講演では、電荷移動量変化、バンド構造変化などについても詳細に検討し、相転移のメカニズムについて議論する予定である。

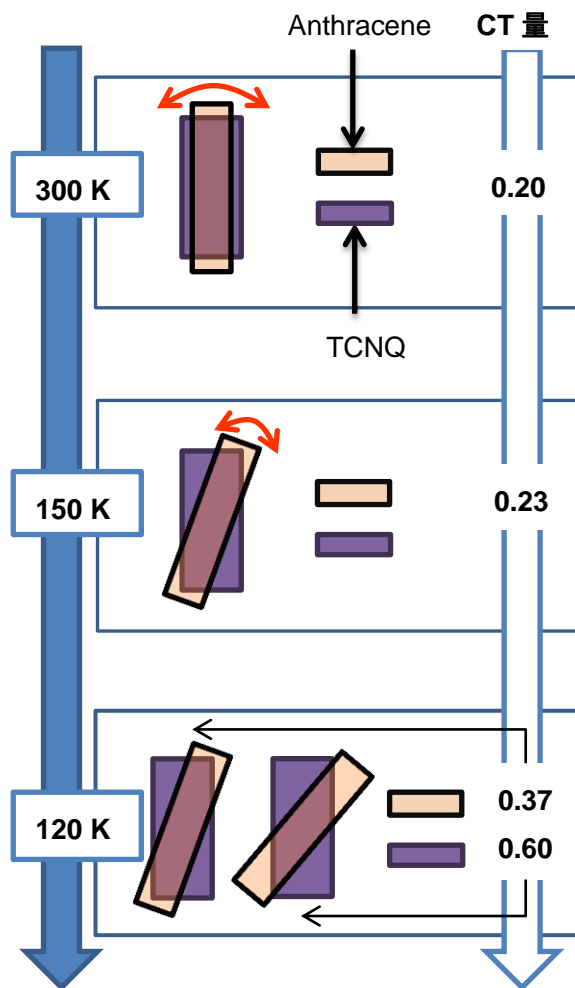


図3 構造相転移の概略

電荷移動錯体 NT_3MCl_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の構造と非線形伝導(名大院理¹, 名大物質国際研²) ○松浦恭平¹, 水津理恵², 松下未知雄¹, 阿波賀邦夫²

【序】

環状チアジラジカルは空气中で安定に存在し、 π - π 相互作用および $\text{S}^{\delta+} \cdots \text{N}^{\delta-}$ 分極による $\text{S} \cdots \text{S}$ または $\text{S} \cdots \text{N}$ 相互作用によって三次元的な結晶構造を形成しやすい。このような特徴から、チアジラジカルは分子性磁性体、伝導体のビルディングブロックとして魅力的な物性が期待される。

今回用いたチアゾール系ドナーである NT (= Naphtho(2,1-d: 6,5-d')bis([1,2,3]dithiazole, 図 1) は TTF と同程度の酸化還元電位を有し、様々なアニオンと電荷移動錯体を形成する。なかでも GaCl_4^- を対アニオンに用いた塩などでは電荷秩序を有し、室温、低電場の比較的温和な条件で負性抵抗現象が観測されている[1]。今回我々は、新たに 2 価陰イオンである MCl_4^{2-} ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の塩 NT_3MCl_4 を電解法により合成し、結晶構造解析および電気伝導測定等の物性測定を行った。

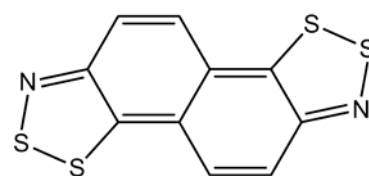


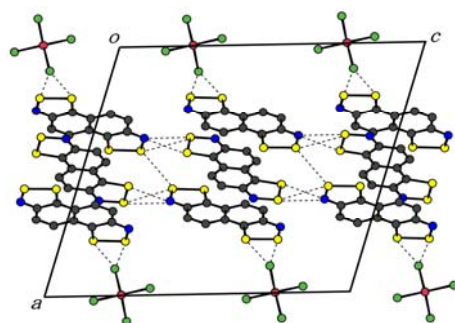
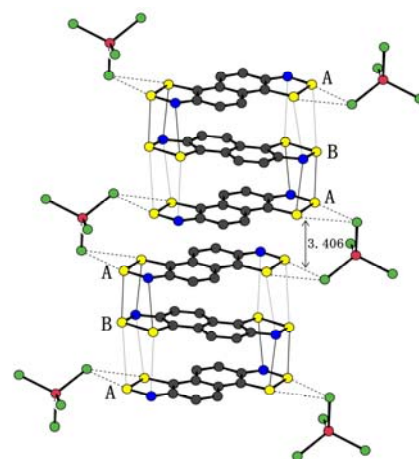
図 1 NT の分子構造

【実験】

NT は文献[2]に従って合成した。 NT_3MCl_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の結晶は支持電解質として $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{MCl}_4]$ を、溶媒としてジクロロエタン:二硫化炭素 = 1:1 溶媒を用い、電解法で得た。またこのとき、2:1 塩である NT_2MCl_4 の結晶も生じた。電気伝導度測定は二端子法を用いて行い、電流-電圧特性はジュール熱による温度上昇を極力防ぐため、パルス電流(パルス間隔 500 ms, 印加時間 50 ms, 遅延時間 20 ms)を掃引して測定した。

【結果・考察】

得られた NT_3MCl_4 塩について X 線結晶構造解析を行った結果、 CoCl_4 塩と ZnCl_4 塩はともに同様の構造をしていた。解析結果を図 2 に示す。各 NT 分子は互いに三量体を形成し、 π - π 相互作用によって a 軸方向に積層していた。また c 軸方向には $\text{S} \cdots \text{N}$ および $\text{S} \cdots \text{S}$ 原子間近接を介してネットワークを形成している。NT 分子の電荷と

図 2 NT_3MCl_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$) の結晶構造

S-N 結合長の間には負の相関があり、種々の錯体について、電荷と S-N 結合長の関係が既に知られている。その関係から NT_3MCl_4 塩について、各 NT の電荷を求めると、図中 2 A で示す NT は+0.5、図中 B で示す NT は+1.0 となり、電荷秩序を有していることがわかった。また電解の際に得られた NT_2MCl_4 塩についても X 線結晶構造解析を行った結果、この塩では π - π 相互作用および S \cdots N、S \cdots S 原子間近接は確認できず、また全ての NT の電荷は+1.0 であった。

二端子法を用いた電気伝導度測定では $M = \text{Co}, \text{Zn}$ とともに室温での伝導度は $40\sim 60 \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度で、電荷秩序から予想される通り、半導体的な挙動を示した。またアレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは 0.22 eV で他の NT 塩と同程度の値であった(図 3)。

パルス電流を用いた電圧-電流測定では室温においても顕著な負性抵抗現象が観測された。 $M = \text{Zn}$ についての測定結果を図 4 に示す。室温における閾電場はおよそ 200 Vcm^{-1} で他の電荷秩序を有する NT 塩と同様、一般的な有機半導体結晶より一桁程度小さい値であった。また NT_2MCl_4 についても同様に電圧-電流測定を行ったが、このような低電場での負性抵抗は確認されなかった。

これまでに得られている NT 塩について、電荷秩序と室温、低電場での負性抵抗現象の有無をまとめると表 1 のようになる。表から明らかのように、室温、低電場で負性抵抗現象が確認されている塩はいずれも電荷秩序を有している。このことから、NT 塩における低電場での負性抵抗現象は熱的な寄与だけでなく、電場の印加によって電荷秩序の一部が融解し、高伝導状態をとるようになったためと考えられる。

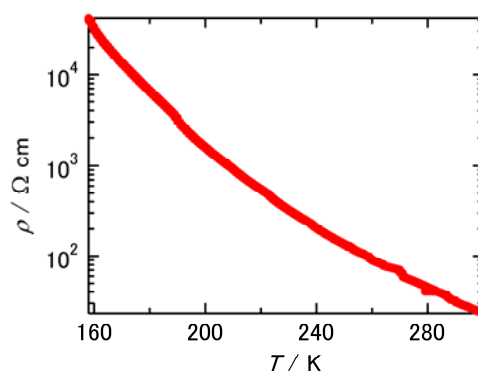


図 3 抵抗率の温度依存性

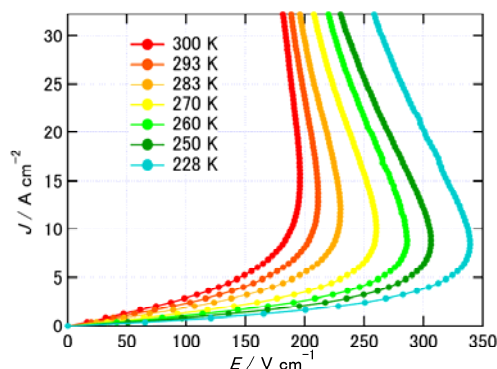


図 4 NT_3ZnCl_4 の J-E 特性

表 1 各 NT 塩の電荷秩序と室温、低電場での負性抵抗現象の有無 (○ … 有、× … 無)

塩	NT_3MCl_4 ($M = \text{Ga}, \text{Fe}$)	NT_3MCl_4 ($M = \text{Co}, \text{Zn}$)	$\text{NT}_5(\text{AuI}_2)_4$	NTMCl_4 ($M = \text{Ga}, \text{Fe}$)	NT_2MCl_4 ($M = \text{Co}, \text{Zn}$)	NT·TCNQ
電荷秩序	○	○	○	×	×	×
負性抵抗	○	○	○	×	×	×

[1] K. Okamoto, T. Tanaka, W. Fujita, K. Awaga and T. Inabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4516 (2006).

[2] T. M. Barclay, I. J. Burgess, A. W. Cordes, R. T. Oakley and R. W. Reed, *Chem. Commun.*, 1939 (1998)

4P038

テトラキス(2-チエニル)メタンを基盤とした四面体型分子群の モルフォロジーに関する系統的研究

(阪大院理) ○久後聡太・松本幸三・高城大輔・平尾泰一・蔵田浩之・久保孝史

【序】テトラチエニルメタン (**1-1**) は中心の炭素原子から四面体型に4つのチオフェン環が結合した分子である。中心炭素とチオフェン環の中心との関係は四面体型であり、四方に鎖が伸びた構造はテトラポッドが良いモチーフである。置換基の異なる類縁体 (**2-1, 3, 4-1**), オリゴチオフェンを四方に伸長した類縁体 (**1-2, 1-3**) とそのヘキシル体 (**2-2, 2-3**), さらにテトラメチル体をチオフェン環で分岐させた類縁体 (**4-2, 4-3**) を研究の対象とする。

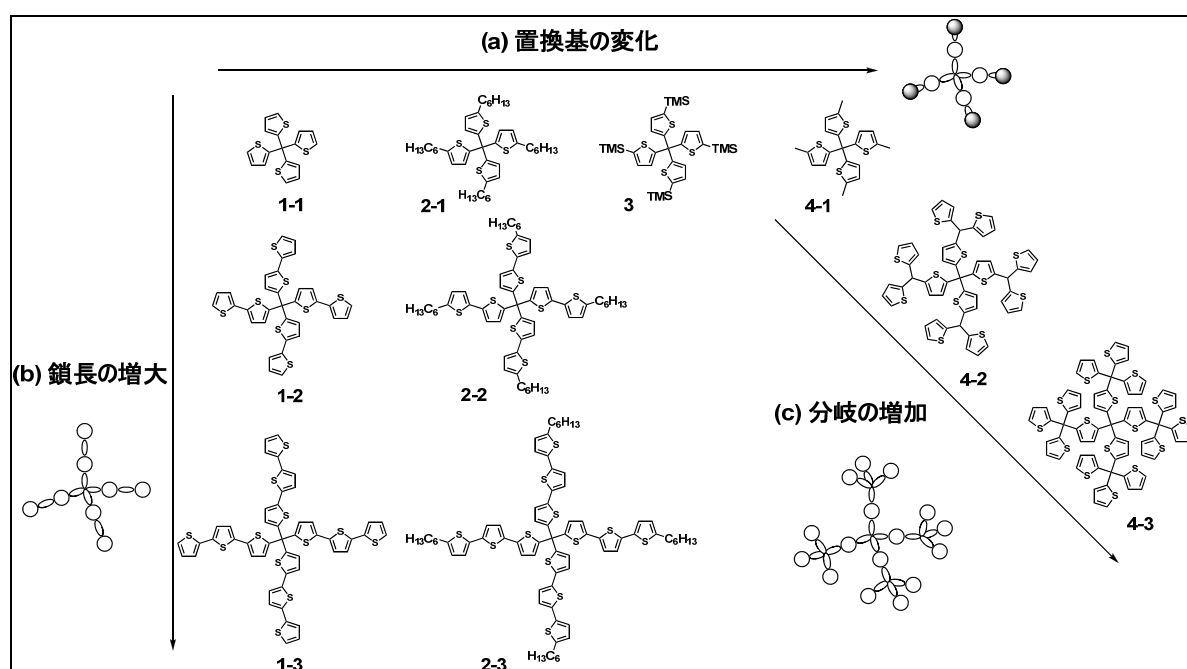


Figure 1 テトラキス(2-チエニル)メタンを基盤とした四面体型分子群 (全 10 種類). 分子群は(a) 置換基の変化, (b) 鎖長の増大, (c) 分岐の増加の 3 つの傾向で分類できる.

結晶の配列・配向ともに律した状態に熱エネルギーを与えると一般に分子の再配向が起こる。これらの分子群については、室温における ¹H-NMR 測定の結果から、チオフェン環が比較的障壁の小さな環回転をしていることがわかっており、この環回転が再配向運動の主な要因となる場合、(i) 分子の配向の規則性のみが失われる相転移 (いわゆる柔粘性結晶), (ii) 配向変化に伴う格子の変化 (格子の緩和現象) などが想定される。我々は特に (ii) 環回転と結晶格子の緩和が運動性した相転移に注目し、この現象により生じる相に特殊な相が含まれる可能性があると予想した。

本発表では全 10 種類の四面体型分子を単結晶の X 線回折, DSC 測定により解析し、四面体型分子群の置換基, 鎖長, 分岐の増大の 3 つの観点から相転移及びそれに伴う分子の凝集状態を考察した結果を報告する。

【結果と考察】

全 10 種類の分子のうち、オイルとして得られた **2-1**, **2-2** を除く 8 種類で単結晶が得られた。単結晶の晶系に統一性はみられなかった。各結晶ともに原子間の距離から予想される相互作用はわずかに存在する程度であり、隣接分子は緩やかに相関していると考えられる^[1]。

単結晶を始状態とする DSC 測定では、いくつかの試料で多数の相の存在を示唆する結果を得た。メチル体 **4-1** では、融解によるピークの他に、2 回目以降の走査では $2 \cdot 3^\circ\text{C}$ 低い温度に別のピークが観測された (Figure 2-a)。この 2 つのピークは任意の比率で出現することから、2 種類の結晶相が競合すると考えられる。また、この温度領域では融解の直前に結晶の透明性が失われる現象が観察され、これらの現象は置換基の異なる類縁体 (**1-1**, **3**) では観測されないものである。

オリゴチオフェンを四方に伸長した類縁体 **2-3** では、融解によるピークに続き、2 回目以降の走査で $2 \cdot 3$ 度低い温度に別のピークが観測され、2 回目以降の走査では 80°C 付近に緩やかな発熱のピークが観測された (Figure 2-b)。冷却過程では走査速度に依存して変化する緩やかなピークを観測したことから、ガラス転移現象と考えられる。その他、分岐した類縁体 (**4-3**) でもガラス状態、準安定状態と安定状態が観測されたことを報告する。

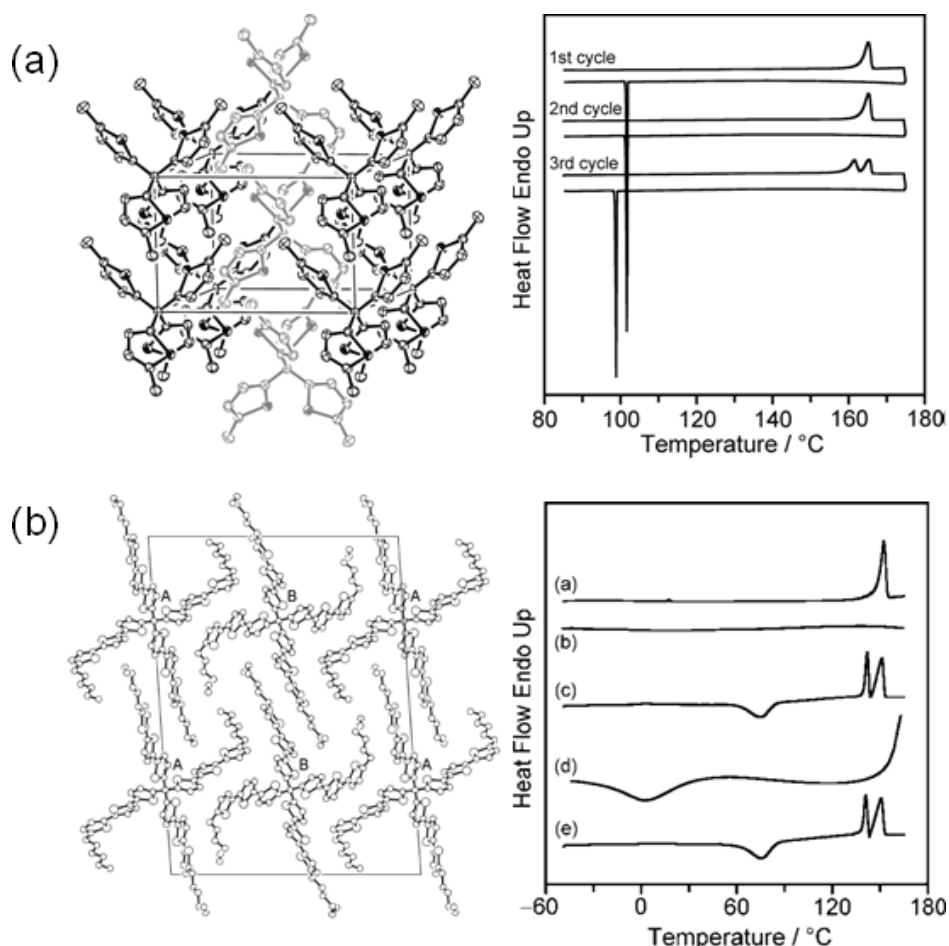


Figure 2 (a) メチル体 (**4-1**) と (b) オリゴチオフェンを伸長した類縁体 (**2-3**) の結晶構造と DSC 曲線. (b)では d の冷却過程 (走査速度 -200°C) でガラス転移.

【参考文献】

[1] K. Matsumoto, S. Kugo *et al.* *Chem. Asian J.* **2008**, 3, 2024–2032.

可溶性フタロシアニン薄膜の光キャリア生成に対する 中心金属効果と電子受容体効果

(新潟大院自然¹, JST-CREST²) ○戸田 貴大¹, 川田 智広¹, 脇川 祐介¹, 生駒 忠昭^{1,2}
臼井 聡¹, 丸山 健二¹

1. 序論 大環状 π 共役系を有するフタロシアニン(Pc)類は可視域に強い吸収帯を有し、種々の金属(M)イオンと錯形成する。金属フタロシアニン(MPc)錯体の配位数は、Mの価数やサイズに依存するため、結晶構造も多形になることが知られている[1]。結晶構造は、電氣的・磁氣的・光学的性質にとって重要な因子である。また、近年、種々の可溶性Pcが合成され、溶液プロセスによるPc薄膜ならびに混合膜の作製が可能となった。本研究では、溶液法で作製したMPc薄膜素子における光キャリア生成機構を明らかにする目的で、**図1**に示した亜鉛(II)2,9,16,23-テトラ-*tert*-ブチル-29H,31H-フタロシアニン(ZnPc)ならびに銅(II)フタロシアニン(CuPc)錯体薄膜の光キャリアの飛行時間(TOF)測定を行った。

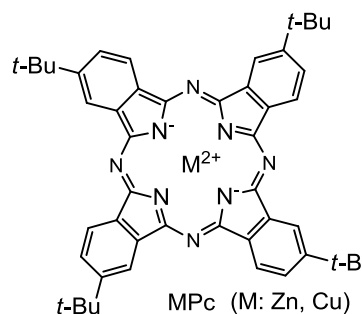


図1 金属フタロシアニン(MPc)の分子構造

2. 実験 ピリジンあるいはクロロホルムを溶媒とした液滴滴下法により、5 μ m 間隔のくし型インジウムスズ酸化物(ITO)電極が蒸着された石英基板上にMPc薄膜を成膜した。必要に応じて成膜後の加熱処理(150 $^{\circ}$ C、1時間)も行った。大気暴露による素子特性の経時変化を抑えるため、ガラス基板と硬化樹脂を用いて有機薄膜を封止した。薄膜素子は50 \pm 10Fの電気容量(C)を有し、1M Ω の抵抗(R)と連結することでRC積分回路を組んだ。RC回路に挿入された直流電源を用いて試料に外部電場(E)を印加した。また、電磁石を用いてEと平行に外部磁場(B)を印加した。ナノ秒パルス励起光源には繰り返し周波数10HzのLED励起YAGレーザー(λ =532nm)を用いた。室温大気中で光注入されたキャリアのドリフト移動に由来するRの電位差($\Delta V(t)$)をオシロスコープで計測した。 ΔV は電極に近づく電荷(Q)に比例する電位差である。また、CuのK α 線(λ =1.5418 \AA)を用いて、石英基板上に成膜したMPc膜のX線回折を測定した。

3. 結果と考察 **図2**に3.5 $^{\circ}$ <2 θ <10.0 $^{\circ}$ で観測されたMPc膜のX線回折パターンを示した。熱処理前のCuPc膜は、2 θ =5.10 $^{\circ}$ に幅広の強いピークと2 θ =5.85 $^{\circ}$ にシャープなサテライト線を示した。強いピークの回折角と線幅より、CuPc膜を構成している主たる結晶子の格子間隔dと最少の微結晶径Lはそれぞれ1.7nmと8nmと見積もられた。また、サテライト線よりd=1.5nmとL=27nmの微結晶もわずかに混在することが分かった。無置換の銅(II)フタロシアニン薄膜の結果[2]と比較すると、格子間隔の長い主結晶子は α 型構造をもち、格子間隔の短い副結晶子は β 型構造をとっていると帰属された。 α 型結晶構造では隣接

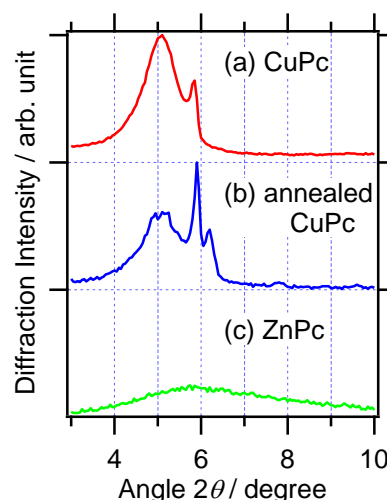


図2 CuPc膜(a)、熱処理CuPc膜(b)およびZnPc膜(c)のX線回折パターン。

CuPc の分子面の重なりは広く面間隔の狭い π - π スタック型のカラム様配列をとると考えられる。また、 β 型結晶では、カラム成長 (b 軸) 方向と Pc 分子面のなす傾き角が小さくなり、カラム間距離が短くなる。一方、 b 軸方向の分子間隔は長くなるので、 π スタックネットワークが二次元的になると考えられる。熱処理を行った CuPc 膜では、低角側の幅広ピークの強度が弱まり高角側のピーク強度が増した。また、 $2\theta=6.20^\circ$ に新たなピークが出現した。高温で $\alpha \rightarrow \beta$ 構造相転移を起し、カラム間距離が異なる ($d=1.4\text{nm}$ と 1.5 nm) 二種類の β 型結晶が存在する。熱処理 CuPc 膜では二次元的ネットワークを有する β 型結晶子の割合が増加することが分かった。一方、ZnPc 膜の X 回折では、明瞭なピークは観測されなかった。ZnPc 膜はアモルファスに近い構造であると推測される。

MPc 薄膜に光照射して検出された Q-TOF 信号の時間変化を図 3 に示した。パルス励起直後に速い立ち上がりの信号(Q_f)が観測され、20ns 以降は信号 (Q_s)がゆっくりと成長した。 Q_f 成分は光キャリア生成過程を反映し、その強度はキャリア収率(ϕ)に比例する。また、 Q_f 成分の強度は照射光強度に比例したことからキャリアが一光子過程で生成することが分かった。一方、 Q_s 成分の時間変化は、指数関数 ($e^{-t/\tau}$, $0 < \tau$) よりも冪乗関数 (t^a , $0 < a < 1$) に近い成長を示した。冪乗関数的成長は、非ジェミネート再結合を表している。また、CuPc 膜の Q_s 成分の成長速度は熱処理の有無にほとんど影響を受けなかった。一方、ZnPc 膜における Q_s 成分の成長は CuPc 膜より早かった。 Q_s 信号成長速度の違いは CuPc 多結晶膜に比べて ZnPc アモルファス膜におけるキャリアの移動度が早いことを示唆している。

Q_f 成分の強度より求めた $\phi(\propto Q_f/E)$ の E 依存性を図 4 に示した。ZnPc 膜の ϕ は電場にほとんど依存しないが、CuPc 膜の ϕ は電場が増加すると著しく増加した。また、熱処理 CuPc 膜では E 依存性が少し緩和した。Onsager 理論に基づいた ϕ の電場依存性のシミュレーションを行ったところ、CuPc 膜の測定結果は、5 nm の分離距離をもつ電子正孔(e-h)対からキャリア生成を仮定すると良く再現できた。一方、熱処理 CuPc 膜の結果は Onsager 理論で再現できなかった。また、ZnPc アモルファス膜の結果は分離距離が著しく長い e-h 対の存在を示唆している。ジェミネート e-h 対からの ϕ に対する E 依存性は π ネットワークの次元性と相関しており、ナノ空間におけるキャリア拡散の次元性が重要な因子であると結論される。

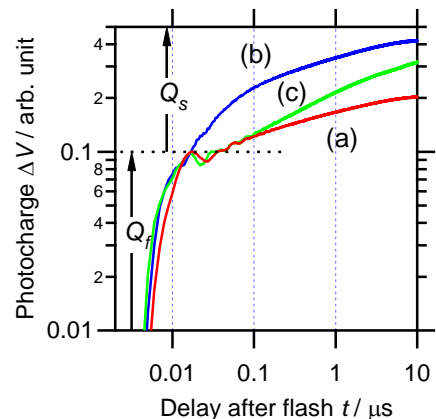


図 3 $E=2 \times 10^5 \text{V/cm}$ で観測された CuPc 膜 (a)、熱処理 CuPc 膜 (b) および ZnPc 膜 (c) の Q-TOF の時間変化。ただし、 Q_f 成分強度を 0.1 に規格化した。

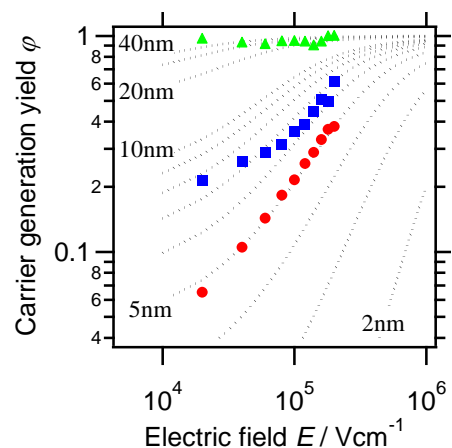


図 4 CuPc 膜 (●)、熱処理 CuPc 膜 (■) および ZnPc 膜 (▲) の ϕ 収率に対する電場依存性とオンサガーシミュレーション ($\epsilon=3.6$)。図中の数字は e-h 対の分離距離。

[1] 白井汪芳, 小林長夫 編, “フタロシアニン-化学と機能-” アイシーピー 1997 年

[2] Jungyoon E, Sunmi Kim, Eunju Lim, Kiejin Lee, Deokjoon Cha, Barry Friedman, Appl.Surf. Sci 205 (2003) 274-279

混晶 [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆ ($x < 0.5$) の相転移挙動

(^a京都大学 低温物質科学研究センター, ^b大阪大学 理学研究科, ^c蘭州大学, ^d分子科学研究所,

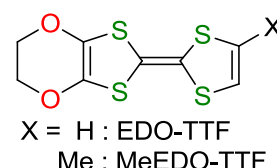
^e豊田理化学研究所, ^f京都大学 物質-細胞統合システム拠点)

○平松 孝章^a, 村田 剛志^b, 邵 向鋒^c, 中野 義明^a, 矢持 秀起^a,

賣市 幹大^d, 薬師 久彌^e, 田中 耕一郎^f

【序】

(EDO-TTF)₂PF₆ は約 280 K でパイエルズ転移、陰イオンの秩序—無秩序 (AO) 転移、電荷秩序化 (CO) 転移の機構が協同した特異な金属—絶縁体転移 (M-I 転移) を起こす [1]。



これに MeEDO-TTF を少量導入した標題混晶では、メチル置換体の濃度 x が 0.05 までは、濃度が増えるに従い M-I 転移温度が下がるものの、 $x=0$ と同様に上述の 3 つの機構が協同した高温相から低温相への相転移が起きる。しかし、 x が 0.06₂ ~ 0.08₂ の混晶では、高温相から冷却するに伴い約 220 K でパイエルズ転移は見られるが CO 転移の様相のない転移が見られ、高温相と低温相の間中間的な状態 (中間相) が観測された。これを、さらに冷却すると約 200 K で CO 転移が起き、低温相への転移が起きた。つまり、この混晶比では冷却するに従い逐次的な相転移挙動が観測された。一方、 $x=0.09_5 \sim 0.13$ の混晶では、200 ~ 150 K で高温相から中間相への転移が起こるが、100 K まで顕著な分子変形は見られなかった。ラマンスペクトルの結果も考え併せると、これらの混晶では CO 転移の様相が消失していることが明らかになった (図 1) [2,3]。

また、PF₆ 陰イオンの熱運動について、構造解析から得られる等価温度因子を用いて評価した。その結果、その熱運動が急激に減少する温度は CO 転移温度と対応していることが分かった。従って、これらの混晶では AO 転移は CO 転移と協同的に進行していることも明らかにした [3]。

本研究では、新たに x が 0.13 以上の混晶について、その相挙動を明らかにするため、温度可変 X 線構造解析を行った。また、CO・AO 転移が消失する近傍の混晶の M-I 転移温

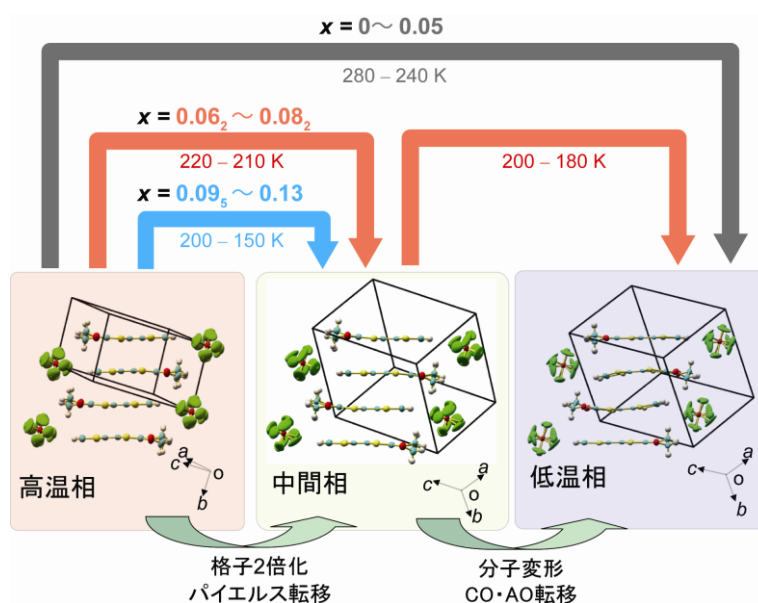


図 1. 表題混晶 ($x < 0.13$) における相転移挙動の模式図

度近傍の相挙動についても詳細に検討を行うため、 $x = 0.09_1$ の混晶の測定を行ったので合わせて報告する。

【 $x = 0.21, 0.35$ の混晶の温度可変 X 線構造解析】 (図 2)

$x = 0.21$ の混晶では、高温相から冷却するに伴い 150 K までは、相転移の様相は見られなかったが、100 K で格子体積の 2 倍化が見られ、パイエルス転移が起きた。この際、結晶学的に独立な分子は 1 分子から 2 分子に増えたが、それらの形状には明確な違いは見られず、CO 転移の様相はなく、中間相に転移したと考えられる。

一方、 $x = 0.35$ の混晶では、100 K まで超格子の発生は見られず、少なくともこの温度まではパイエルス転移は起きてはいないと結論した。

【 $x = 0.09_1$ の混晶の相転移挙動】 (図 2)

$x = 0.09_1$ の混晶では、特に M-I 転移が起きる温度の近傍である 230 ~ 170 K の範囲においては 10 K 間隔で構造解析を行った。その結果、190 K で中間相に転移していることが確かめられた。ラマン分光からは極低温まで電荷の不均化が見られないことから、この混晶では CO 転移が消失していることが確かめられた。

【まとめ】

今回とこれまでの結果から、同型の結晶構造が得られる組成比 x が 0 ~ 0.5 の範囲における、図 2 の相図が得られた。これによると、メチル置換体の比率が増えるに従い母物質の M-I 転移において協同的に働いていた 3 つの機構のうち、まずパイエルス転移と CO、AO との間で協同性の分離がおき、後者は $x = 0.09$ で完全に抑制される様子が明らかとなった。さらに、その後パイエルス転移は起こるものの次第に抑制されていくことが確かめられた。当日は各混晶の温度変化の詳細についても報告する。

【参考文献・発表】

- [1] A.Ota *et al.*, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2600.
- [2] T. Murata *et al.*, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3121.
- [3] 平松孝章他、分子科学討論会 (2010) 2C15.

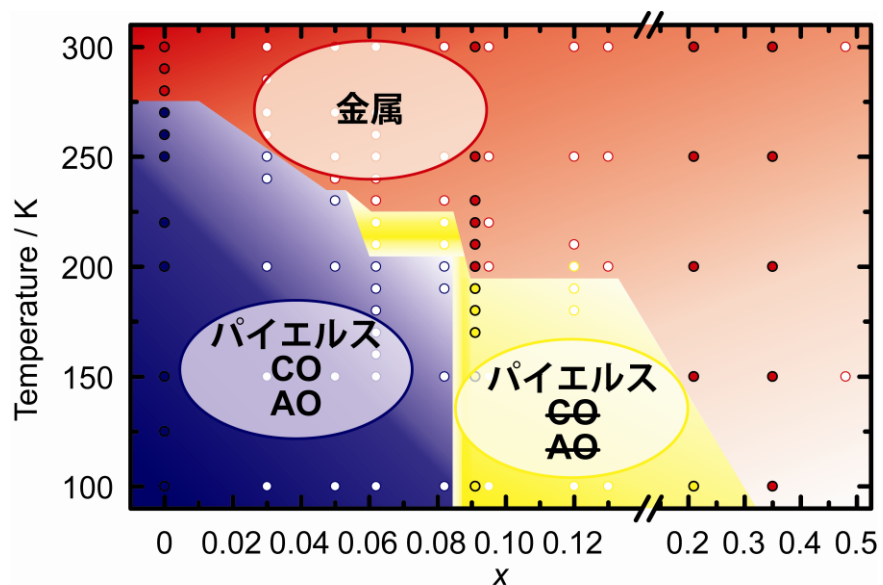


図 2. 表題混晶 ($x < 0.5$) の相図。X 線構造解析を行った組成と温度を丸印で示した。その内、白抜きは過去に報告したもの、塗りつぶした丸は本研究で測定を行ったものである。高温相は赤丸、中間相は黄丸、低温相は青丸で表示した。

$\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ の合成および高温における熱膨張異方性の評価

(日大院・総合基) ○越川みづき、藤森裕基

【緒言】

Al_2TiO_5 は高温における a 軸の負の熱膨張を持ち^[1,2]、非常に興味深い物質の一つである。また、 Al_2TiO_5 は種々の金属酸化物と固溶体を形成することが知られており、Fe 原子と固溶体を形成した時、負の熱膨張が改善されることが報告されている^[3]。そこで、未だ報告されていない同 13 族原子である Ga 原子との固溶体を合成し、物性の変化を調べることを目的として、研究を行った。

【実験】

Al_2O_3 、 Ga_2O_3 、 TiO_2 を $\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) の組成に基づいてエタノール中で湿式混合し、ペレット状に成型した。1500°C で 20 h、空气中で焼結させた。その後、室温 X 線回折(XRD)測定により物質を同定した。また、 Ga_2TiO_5 、 $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ については高温 XRD 測定を行った。

【結果と考察】

Ga_2TiO_5 を合成し、室温 XRD 測定を行った結果、空間群は $Pnma$ (No. 62)、室温における格子定数は $a = 0.3611$ nm, $b = 0.9835$ nm, $c = 1.001$ nm であり、文献値^[4]と一致した。高温 XRD 測定より、温度上昇時における a 軸の熱膨張率は -2.06×10^{-6} nm K⁻¹ であり、 Al_2TiO_5 と同様の傾向が見られた。

$\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ga}_{2x}\text{TiO}_5$ を合成し、室温 XRD の測定した結果、全ての組成において固溶体が生成していることが確認できた。 Ga^{3+} は Al^{3+} に比べてイオン半径が大きいいため、各固溶体の格子定数は Ga 置換濃度 x に比例して増大することが見出された。

Fig. 1 は $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ の高温 XRD 測定の結果を示す。温度上昇に伴いピーク位置のシフトが観測された。Fig. 2 は高温 XRD 測定の結果から算出した格子定数の温度依存性を示す。 b , c 軸は温度上昇に伴い膨張するが、 a 軸は収縮する。これは Al_2TiO_5 および Ga_2TiO_5 と同様の傾向である。しかし、 a 軸の熱膨張係数を計算した結果、 Al_2TiO_5 は -1.39×10^{-6} nm K⁻¹ なのに対し、 $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ は -0.89×10^{-6} nm K⁻¹ となった。 Al_2TiO_5 および Ga_2TiO_5 と比べて、両者の中間組成の固溶体は a 軸の負の熱膨張が改善されることが見出された。

Fig. 3 は 1000°C での Al_2TiO_5 および $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ の XRD 測定結果を示す。 Al_2TiO_5 は 850~1000°C の温度領域で Al_2O_3 と TiO_2 に分解するという特性を有している。しかし、 $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ は 1000°C での分解が観測されなかった。このことから、Ga 置換によって分解が抑制出来るということが見出された。

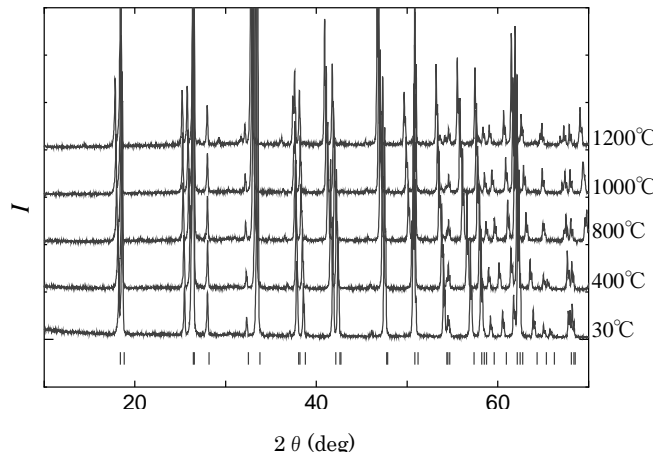


Fig. 1. XRD patterns of $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ at 30, 400, 800, 1000 and 1200°C. | stands for the XRD peaks of Al_2TiO_5 .

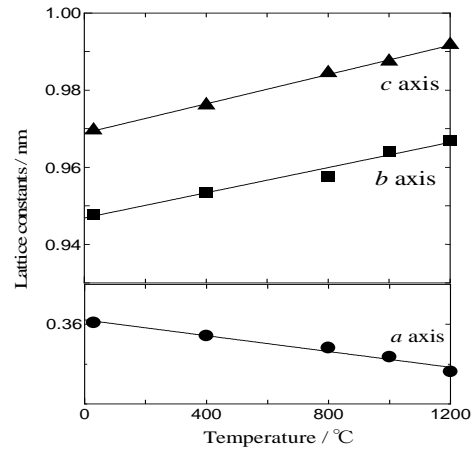


Fig. 2. Temperature dependence of lattice parameters of $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ from room temperature to 1200°C.

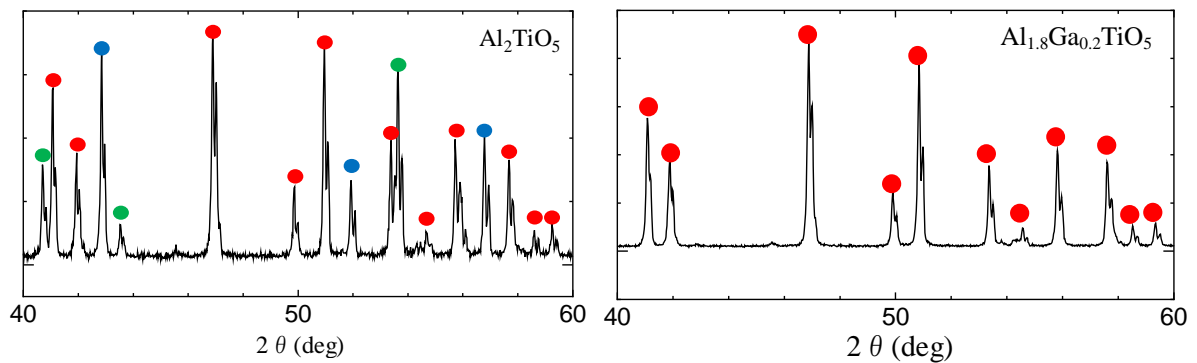


Fig. 3. XRD patterns of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_{1.8}\text{Ga}_{0.2}\text{TiO}_5$ at 1000°C. ●, ● and ● stand for the XRD peaks of Al_2TiO_5 , Al_2O_3 and TiO_2 , respectively.

【参考文献】

- [1] B.Morosin et al. Acta Crystallogr. B28 (1972) 1040.
- [2] A. E. Austin et al. Acta Crystallogr. 6 (1953) 812.
- [3] Y. Nakamura and H. Fujimori (to be published).
- [4] Lejus, Anne M, Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques, 1223-6 (1966).

チオフェン二置換体の熱的挙動の追跡

(日大院総合基*、日大文理**) ○野口 渉*、喜田 菜月**、藤森 裕基*,**

【緒言】

チオフェン系の物質は、結晶相においてガラス転移を示す非常に興味深い物質であることが知られている。また、チオフェンの二置換体である 2,5-dichlorothiophene(CCT)は、示差走査熱量分析(DSC)の結果から最安定結晶相においてガラス転移が存在すること、複数の結晶相を持つことが知られている[1]。本研究では、CCT と同様のチオフェン二置換体である 2,5-dibromothiophene (BBT)を用いて DSC 測定を行い、各物質の熱的挙動を調べた。また、それぞれの試料を混合した二成分混合系を作成し、熱的挙動を調べた。さらに、細孔内に試料を充填すると、分子間の長距離相互作用が変化し、物性の変化が期待されるので、シリカゲル細孔内に二成分混合系試料を充填した試料を作成し、DSC 測定を行った。

【実験】

CCT と BBT は減圧蒸留により精製した。二成分混合系(BBT)_x(CCT)_{1-x}は $x = 0.0, 0.4, 0.5, 0.8, 1.0$ の試料を作成した。DSC 測定はSII ナノテクノロジー社製 DSC120 および 220 を用いて 150 K~300 K の温度範囲で、昇温速度は 7 K min⁻¹で行った。細孔を持つシリカゲルとして富士シリシア (株) 製 CARIACT Q30(細孔径 27.2 nm)を用いた。

【結果・考察】

図 1 は(BCT)_{0.5}(BBT)_{0.5} の DSC 測定結果を示す。(a)は室温から約 10 K min⁻¹ で急冷した試料の昇温方向の DSC 測定結果を示す。このとき小さな発熱ピークと大きな吸熱ピークが観測された。(b)は昇温過程における小さな発熱ピークを経た後、再冷却し、その後昇温方向で測定した DSC の結果を示す。発熱ピークが消失したことから(a)で観測された小さな発熱ピークは試料の安定化であり、(b)は安定結晶相の DSC 測定結果と考えられる。この結果から試料を急冷すると、準安定相が生成することが見出された。融解ピークが、一つしか観測されないことから、本二成分混合系は固溶体を形成することが見出された。図 2 は、混合試料 (BBT)_x(CCT)_{1-x} の安定結晶相の DSC 測定結果を示す。全組成領域で、融解のピークは一つしか観測されず、二成分混合系(BBT)_x(CCT)_{1-x}は、全成分領域において固溶体を形成することが見出された。また、CCT の割合の増加に伴い融点が低下することが見出された。図 3 は混合試料を Q30 に充填した試料の DSC 測定結果を示す。図 2 と同様に吸熱ピークが一つしか観測されなかったことから、細孔内においても固溶体を形成し、CCT の割合の増加に伴い融点が低下することが見出された。図 4 は各成分比でのバルク状態と細孔内に充填させた状態での DSC 測定結果から得られた融点の組成依存性を示す。バルク状態では純物質から考えられる融点の理想直線より、固溶体の融点が低温側にシフトすることが見出された。細孔内でも固溶体の融点は純物質から考えられる理想直線よりも低温側へシフトすることが見出されたが、

その差はバルク状態よりも小さいものであった。融解エンタルピーとエントロピーの解析を行い、混合により、試料の融解に伴うギブズエネルギーが増加したことが見出された。

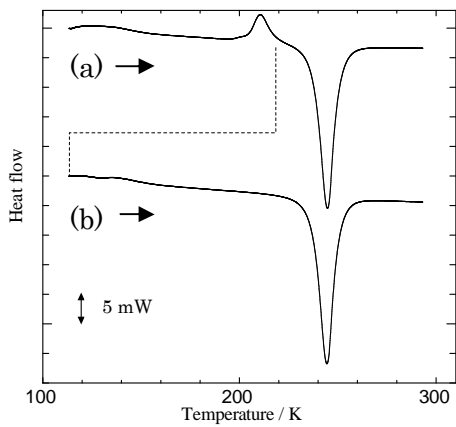


図 1. (BBT)_{0.5}(CCT)_{0.5} の昇温過程における DSC 測定結果.

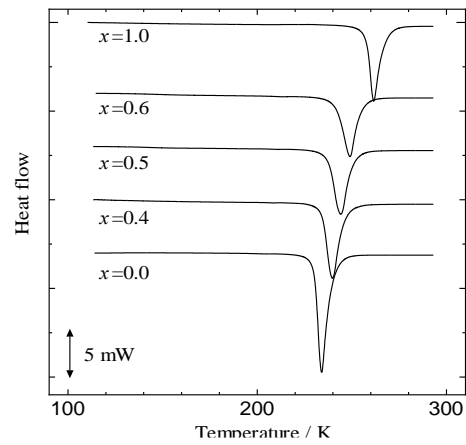


図 2. (BBT)_x(CCT)_{1-x} の昇温過程における DSC 測定結果.

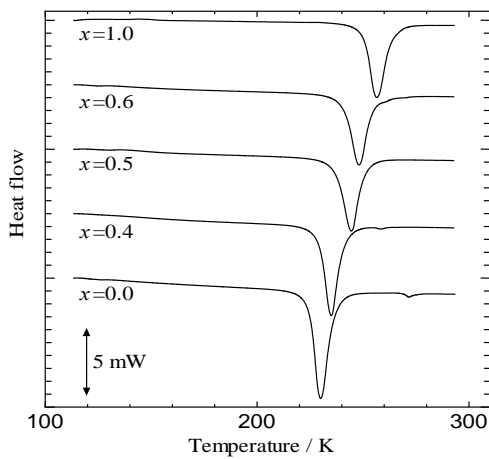


図 3. Q30 に充填した (BBT)_x(CCT)_{1-x} の昇温過程における DSC 測定結果.

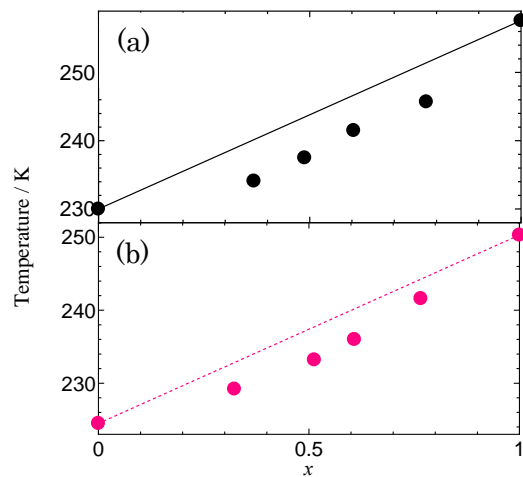


図 4. (BBT)_x(CCT)_{1-x} の融点の組成依存性.
(a)バルク状態. (b)Q30 充填時.

【謝辞】

シリカゲルをご提供くださいました富士シリシア株式会社にお礼申し上げます。

【参考文献】

[1] N. Tanimoto and H. Fujimori, *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 731-733 (2011).

有機 Mott 絶縁体結晶への接触型ドーピング

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³)

○中川 裕貴¹, 高橋 幸裕^{2,3}, 長谷川 裕之^{2,3}, 稲辺 保^{2,3}

【序】

電子供与性（ドナー）分子である TTF と電子受容性（アクセプター）分子 TCNQ からなる TTF-TCNQ 電荷移動錯体は部分的な電荷移動を示し、金属的な輸送特性を示すことで知られているが、近年、TTF 結晶と TCNQ 結晶の接触界面においても金属的な輸送特性が観測されるという非常に興味深い報告がなされた[1]。TTF-TCNQ 電荷移動錯体は、部分的に電荷移動した TTF の 1 次元カラムと TCNQ の 1 次元カラムが隣り合うように配置することで、金属的な挙動を示すと考えられていたが、接触界面においてキャリアドーピングを行うことで、錯体を合成せずとも有機結晶の導電性の制御が可能であることが示唆された。これまでの我々の研究では、TTF を接触させた TCNQ 単結晶表面において 0 価と +1 価の TCNQ の競合および TTF-TCNQ 錯体が高伝導化の起源となっていることが AFM 観察から明らかとなっている。ここで我々は TTF が分子間力によって結晶化した TCNQ 結晶から TCNQ 分子を引き抜けるという現象に注目した。

Mott 絶縁体とは、電子-電子間のクーロン反発により、1 サイトを 1 つの電子で占めてしまう電子構造を持つ。従って伝導バンドは、1/2 の占有率で絶縁化する。また絶縁体化は、電子-電子間の相互作用によって生じているため、温度や光照射などにより電子を励起することで絶縁性が融解し、金属状態へと転移するものも知られている。そこで今回は有機 Mott 絶縁体 ET-F₂TCNQ 電荷移動錯体結晶へ TTF 接触させることで、F₂TCNQ を Mott 絶縁体結晶表面から引き抜く化学的なホールドーピングを試み、その物性変化について詳細に調べた。

【実験・考察】

本研究では、有機 Mott 絶縁体として ET-F₂TCNQ 電荷移動錯体を用いた。本錯体は、クロロベンゼン中に ET, F₂TCNQ 分子をそれぞれ溶解させ、熱濾過を経てオイルバス中で 60 °C にて 3 日間静置することで単結晶作製を行い、非常に綺麗な表面 (ac 面) の黒色板状結晶を得た。本錯体は完全電荷移動しており、交互積層型錯体の配置をとっている。また、ET 分子の side-by-side 方向において分子間 S⋯S 距離が 3.56 Å とファンデルワールス半径の和よりも短い距離で接触し、この方向で ET 間の強い電子相関によって Mott 絶縁化している結晶である[2]。TTF との接触の際には、紙製の台座の上に綺麗な表面の ET-F₂TCNQ 単結晶を設置し、TTF 粉末

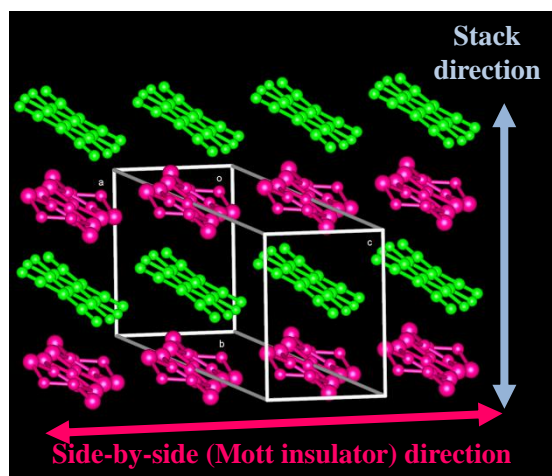


図 1 ET-F₂TCNQ 結晶構造

を接触させ、室温で 3 日間放置した。ここで、この化学的なドーピングにより ET-F₂TCNQ 結晶表面に成長すると予想される TTF-F₂TCNQ は、室温で 10⁶ Ωcm の絶縁体である。接触前後において結晶表面の色が黒色から暗緑色に変化し、結晶表面における物性変化が生じていることが示唆された。

電気伝導度測定は直流 2 端子法にて行い、as-grown 結晶表面の side-by-side 方向、TTF 接触後の結晶表面における stack 方向及び side-by-side 方向について検討した。測定結果は縦軸を面抵抗の対数、横軸を温度として図 2 に示した。as-grown 結晶では 227 kΩ/sq、TTF 接触後の stack 方向では 47.8 kΩ/sq、side-by-side 方向では 5.89 kΩ/sq となり、side-by-side 方向において最も低抵抗化し、2 桁程抵抗値が減少していることが明らかとなった。さらに、as-grown 結晶に比べ TTF 接触後の結晶の活性化エネルギーも低下していることから高伝導化が実現していることが示された。TTF 接触前後の ET-F₂TCNQ 結晶表面の状態を AFM により観察したところ、TTF 接触前では、side-by-side 方向に綺麗な step and terrace 構造が確認され、TTF 接触後には、結晶表面の状態が明らかに変化しており、このことにより TTF-F₂TCNQ 錯体 20 個分程のナノサイズ結晶が形成された事が示唆された。TTF 接触後の ET-F₂TCNQ 結晶表面では 0 価の ET、+1 価の TTF のピークが赤外分光測定及び反射ラマン分光測定から得られたことにより、TTF が ET-F₂TCNQ から F₂TCNQ を引き抜き、TTF-F₂TCNQ を形成し、F₂TCNQ を奪われたことで ET-F₂TCNQ の表面の一部に 0 価の ET が生成したことが裏付けられた。つまり TTF 接触による化学的ドーピングの明確な証拠を得ることに成功した。さらに、ET-F₂TCNQ、TTF-F₂TCNQ 両結晶とも絶縁体であることから、ET-F₂TCNQ 結晶表面が (ET⁺¹)_{1-x}(ET⁰)_x(F₂TCNQ⁻¹)_{1-x} のようなドナーリッチな状態となったため、結晶界面が高伝導化を示すことが明らかとなった。

本講演では接触型ドーピングを行った有機 Mott 絶縁体表面の輸送特性およびに表面の電子状態について詳細に報告するとともに、更なる低抵抗化に成功した混合物ペレットの輸送特性についても紹介する。

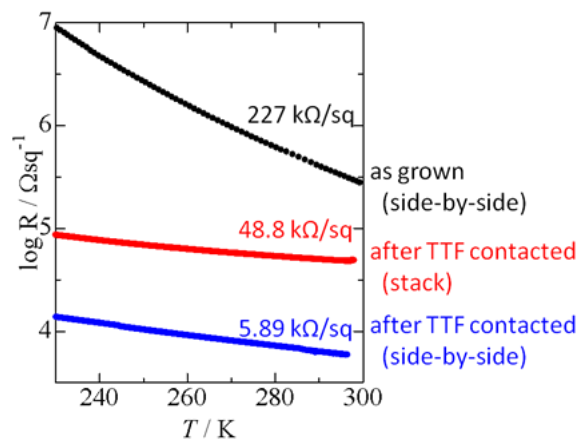


図 2 ET-F₂TCNQ 結晶表面の面抵抗測定結果

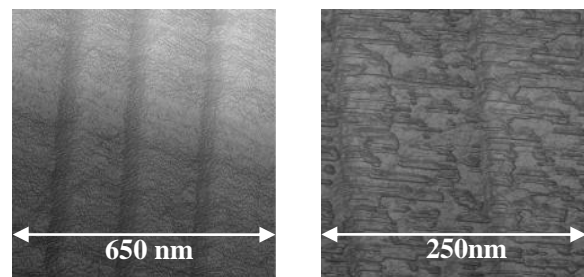


図 3 TTF 接触前後の ET-F₂TCNQ 結晶表面の AFM 像

[1] H. Alves, and A. F. Morpurgo, *et al.*, *Nature Mater.*, 7, 574-580, 2008.

[2] T. Hasegawa, *et al.*, *Solid State Commun.*, 103, 489-493, 1997.

Charge-Transfer Complexes of Metallated and Unmetallated meso-substituted Porphyrins

(Grad. School of Sci., Hokkaido Univ.*, Ehime Univ**.) Judy Fe F. Jose*, Yukihiro Takahashi*, Tamotsu Inabe*, Toshio Naito**

[Introduction] Wide variety of metallated and unmetallated derivatives of porphyrins had been synthesized and investigated. The application of these materials in different fields and systems had continuously increased due to their unique and modifiable properties of conductivity, magnetoresistance, optical properties and magnetic properties. These compounds are expected to function as organic donor components in charge transfer (CT) complexes. However, their CT complexes, especially in crystalline state are scarcely studied. In this report, metal-free, meso-substituted porphyrins tetramethylporphyrin, $H_2(tmp)$ and tetraphenylporphyrin $H_2(tpp)$; and, metallated Ni(tpp) are combined with the molecular acceptors TCNQ and F_4TCNQ to investigate the formation of CT complexes.

[Experiment] After the synthesis of the donor $H_2(tmp)$, following the published procedures¹, crystals of the CT complex of $H_2(tmp)$ were prepared via a slow liquid diffusion method. $H_2(tpp)$ and Ni(tpp) CT complexes were produced using an evaporation method varying the solvent employed. After the crystals were collected, to investigate their charge-transfer characteristics, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy measurements were carried out.

[Results and Discussion] The crystal structure (**Figure 1**) of the first charge transfer complex, $[H_2(tmp)][TCNQ]$ gave almost the same crystal structure of the previously prepared metallated derivative, $[Ni(tmp)][TCNQ]^2$ both showing a mixed stack arrangement of the donor and acceptor molecules, and a stoichiometric ratio of 1:1. The overlap patterns for both complexes were also the same.

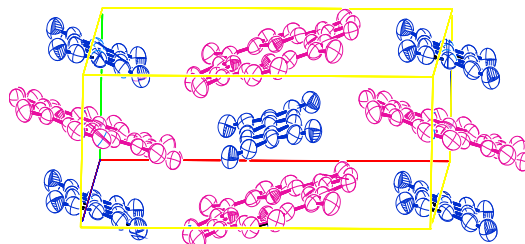


Figure 1. $[H_2(tmp)][TCNQ]$

Two kinds of CT complexes of $H_2(tpp)$ were obtained using different set of solvents. Although having the same components of donor and acceptor molecules, the two $H_2(tpp)$ complexes, $[H_2(tpp)][F_4TCNQ](CH_2Cl_2)$ in (**Figure 2**) and $[H_2(tpp)]_2[F_4TCNQ](CHCl_3)$ in (**Figure 3**) gave different crystal structures, packing, overlap pattern and stoichiometric ratio. The nickel derivative of meso-substituted tetraphenyl

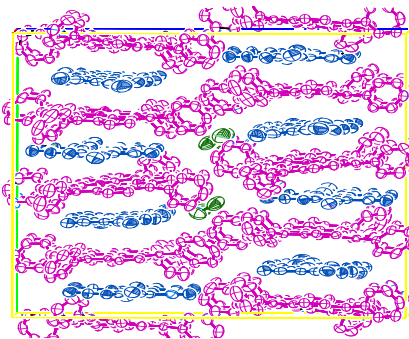


Figure 2. $[H_2(tpp)][F_4TCNQ](CH_2Cl_2)$

porphyrin, $[\text{Ni}(\text{tpp})]_2[\text{F}_4\text{TCNQ}](\text{CHCl}_3)$ presented in (Figure 4), produced similar crystal dimensions with its corresponding unmetallated compound.

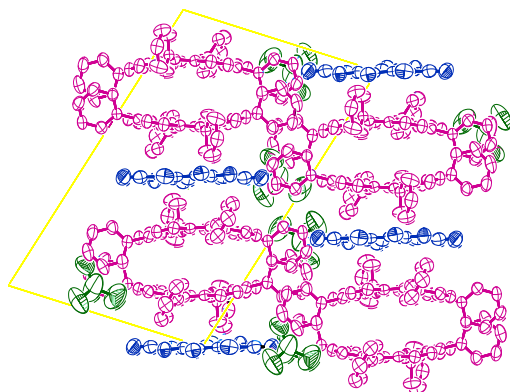


Figure 3. $[\text{H}_2(\text{tpp})]_2[\text{F}_4\text{TCNQ}](\text{CHCl}_3)$

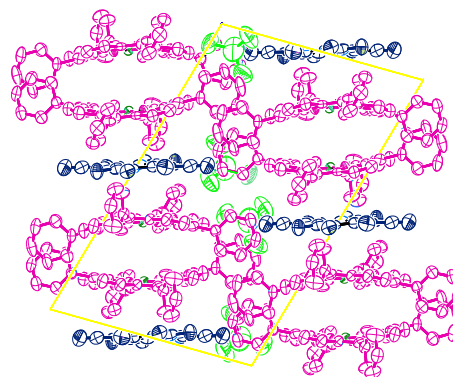


Figure 4. $[\text{Ni}(\text{tpp})]_2[\text{F}_4\text{TCNQ}](\text{CHCl}_3)$

Charge transfer characteristics of the complexes were investigated through comparison of the bond lengths and distinct vibrational modes of the acceptor molecules in each complex with those of known ionic and neutral states of the acceptor. The results show that there exist small degrees of charge transfer in the complexes. This was further confirmed by the charge transfer energy of the complexes determined from diffuse reflectance spectra. Also, consulting the ionicity diagram (Figure 5) formulated by Torrance³, the CT complexes prepared can be classified as neutral compounds. Although the combination of donors and acceptors was attempted for a rather wide range of ΔE (difference between the oxidation potential of the donor and reduction potential of the acceptor), the CT complexes obtained were only restricted in a narrow ΔE range. Attempts to expand the ΔE range are now under way, and the details of the results will be presented.

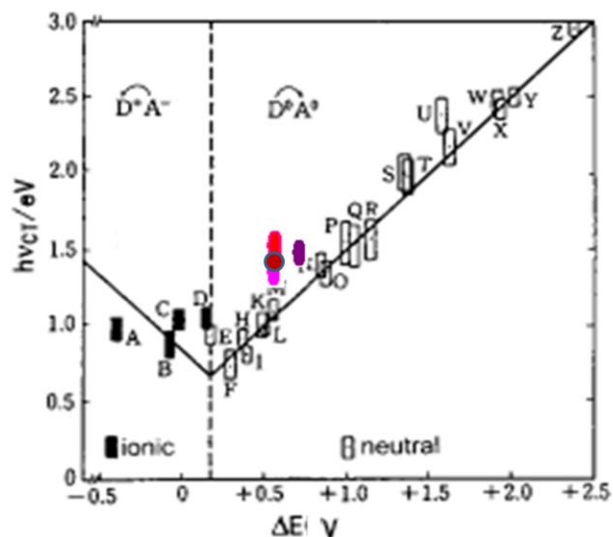


Figure 5. Ionicity Diagram³ for CT Complexes

- $[\text{H}_2(\text{tmp})][\text{TCNQ}]$
- $[\text{H}_2(\text{tpp})]_2[\text{F}_4\text{TCNQ}](\text{CHCl}_3)$
- $[\text{H}_2(\text{tpp})][\text{F}_4\text{TCNQ}]\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- $[\text{Ni}(\text{tpp})]_2[\text{F}_4\text{TCNQ}](\text{CHCl}_3)$

¹Ulman A, et al., *J. Heterocyclic Chem.*, 19, 409-413, (1982) ; McGhee E, et al. *Inorg. Chem.* 30, 803-808, (1991); Johnstone R.A.W., et al., *Heterocycles*, 43, 7, 1423-1437, (1996)

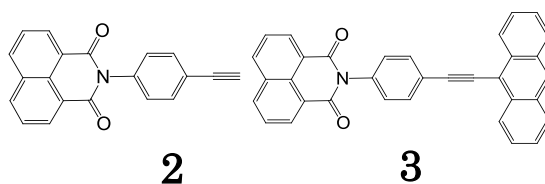
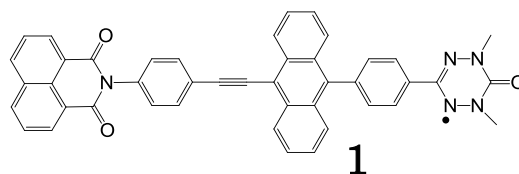
²Pace L, et al., *Inor. Chem.* 21, 1, 199-207, (1982)

³Torrance JB, et al., *Phys. Rev. Lett.* 46, 253, (1981)

4P045

ナフチルイミド-アントラセン連結系の光励起状態とそのスピンドイナミクス (阪市大院理) ○河田彰・手木芳男

【序】我々が以前に行った研究で、**1** に 355 nm のレーザー光を照射し電子アクセプターであるナフチルイミドを光励起させると電荷分離イオン対状態を経由した光励起四重項状態を取ることが解明されている[1]。今回、励起状態スピンドイナミクスに対するさらなる知見を得る目的で、**3** を合成し、その光励起状態について研究した。



【実験】TRESR 測定は 30 K で行い、剛体溶媒としてブチロニトリルを用いてガラス状態で測定した。紫外可視吸収スペクトル及び、蛍光スペクトルは溶媒を 1,2-ジクロロエタンとして室温で測定した。

【結果と考察】図 1 に、**2** の蛍光スペクトルと **3** の蛍光及び紫外可視吸収スペクトルを示す。**3** の励起波長は紫外可視吸収スペクトルより電子アクセプター部位を励起させるため 355 nm で行った。ここで、**3** の蛍光スペクトルでは **2** で強く現れている 370 nm から 400 nm 付近のピークが消失している。また 430 nm から 500 nm 付近にでてくるピークは **3** のアントラセン部位の吸収スペクトルとのミラーイメージになっているため、アントラセン部位からの蛍光と考えられる。以上の点から、**3** では電子アクセプター部位からアントラセン部位へエネルギー移動が起こっているといえる。

— **2** の蛍光スペクトル
— **3** の蛍光スペクトル
— **3** の紫外可視吸収スペクトル

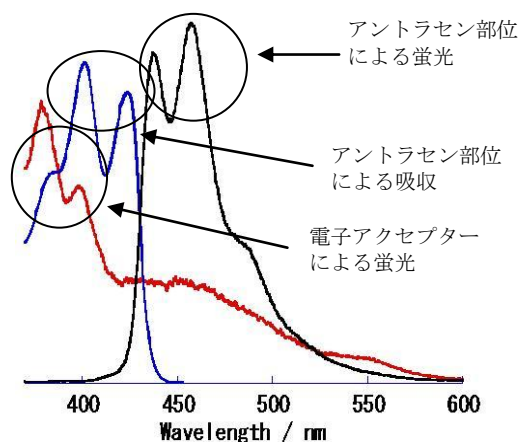


図 1 **2** の蛍光スペクトルと **3** の蛍光及び紫外可視吸収スペクトル

シミュレーションを示した。ここでは電子アクセプター部位を選択的に励起させた。シミュレーションは電荷分離イオン対状態を経由して三重項状態が形成される仮定と系間交差を経由して三重項状態が形成される仮定との重ね合わせである。今のところ実測のスペクトルとは完全には一致していない。しかし、このスペクトルで注目すべき点は真ん中付近に a/e パターンの信号が現れている点である。微細構造の大きな三重項状態では、通常こ

の磁場位置に信号は現れない。この信号は、アントラセン部位から電子アクセプター部位に光誘起電子移動して形成される微細構造の小さい電荷分離ラジカル対によるものと考えられる。電荷分離ラジカル対は距離が離れているため微細構造と交換相互作用は小さく、実際にこの信号のピーク幅は3 mTほどである。図3には2の実測の TRE SR スペクトルとシミュレーションを示した。

この実測スペクトルは3の実測スペクトルとD値が異なっている。3の実測スペクトルはアントラセンのD値に近い。つまり TRESR

測定では電子アクセプター部位の三重項状態ではなく、アントラセン部位の三重項状態を観測していると考えられる。これらの結果から、3は電子アクセプター部位が光励起された後、アントラセン部位が励起三重項状態をとるまでの経路として図4のような三通りの経路が考えられる。一つ目は、アントラセン部位へエネルギー移動が起こり、その後、系間交差を経て励起三重項状態をとる。二つ目は、アントラセン部位から電子アクセプター部位へ光誘起電子移動が起こり、電荷分離イオン対状態を形成する。その後、逆電子移動を伴う系間交差を経て励起三重項状態をとる。三つ目は、電子アクセプター部位が光励起された後、電子アクセプター部位の励起三重項状態をとり、エネルギー移動を経て励起三重項状態をとる。3ではこの三通りの経路の可能性が考えられ、それらが競合している可能性がある。スペクトルシミュレーションにより、それらの詳細な解析を行う予定である。

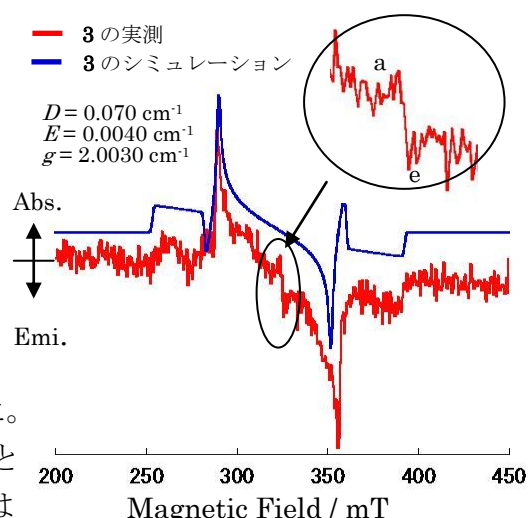


図 2: 3 の TRESR スペクトルとシミュレーション

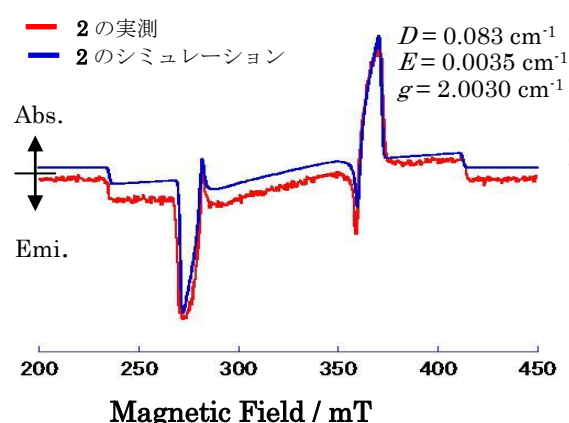


図 3: 2 の TRESR スペクトルとシミュレーション

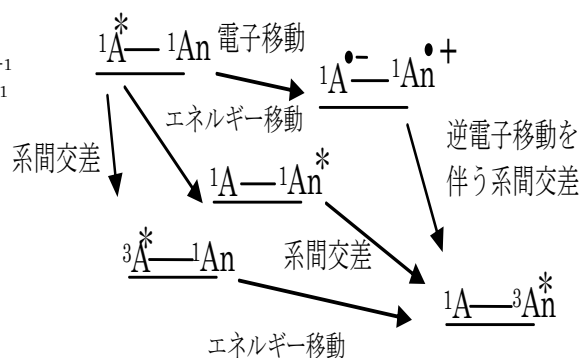


図 4: 3 のレーザー励起後の過程

[1] Y. Takemoto and Y. Teki, *ChemPhsChem*, **12**, 104-108 (2011).

同位体置換DPNOにおける電子-2核スピン量子ビットの パルスENDORによる制御

(阪市大院理¹, 阪大院理², 阪大院基礎工³, FIRST⁴)

○吉野共広,¹ 西田辰介,^{1,4} 中澤重顕,^{1,4} 佐藤和信,^{1,4} Rahimi, D. Robabeh,¹
豊田和男,^{1,4} 塩見大輔,^{1,4} 森田 靖,^{2,4} 北川勝浩,^{3,4} 工位武治^{1,4}

【序】量子エンタングルメントを利用した量子コンピュータ・量子情報処理(QC/QIP)は、現在国内外でその実現に向けて開発研究が盛んに行われている。量子エンタングルメントは、「量子もつれあい」とも呼ばれ、量子状態特有の絡み合い状態であり、今日の古典的情報処理に対するQIPにおける利点を享受する上で欠かすことのできない重要な要素と言われている。

我々は、これまで分子内の電子スピンや核スピンを量子ビットとして扱い QIP を行う「分子スピンQC」を目指し、様々な開殻系安定有機分子を中心に電子スピン-核スピン系[1-3]や電子スピン-電子スピン系のモデルとなる分子の探索[4]、基盤技術や装置の開発を行ってきた[5]。本研究では、開殻系安定有機分子、特に電子スピンのバス量子ビットとして働く π 共役系を用い、電子スピンと相互作用し、クライアント量子ビットとして扱える核スピンを増やすことにより、量子ビット数の増大と初歩的な量子状態制御を目標としている。制御可能な量子ビットの数を3個以上に増やすことができれば、量子テレポーテーションなどの基本的な量子情報通信技術の物質量子ビット系での実験的検証が可能となる。

我々は、 π 共役系を有する安定な開殻系有機分子として古くから知られるジフェニルニトロキッド(DPNO)を、1電子-複数核スピン量子ビット系となる分子スピンバスの pilot 分子として研究を行ってきた[5]。これまで液相系では、DPNO フッ素誘導体のクライアント量子ビット数の拡張[6]を試み、固相系においては、窒素核や水素核を部分的に同位体置換した DPNO 誘導体のベンゾフェノン希釈単結晶を用いた ESR/ENDOR の研究を行ってきた。そして、DPNO 系がマイクロ波パルスやラジオ波パルスの照射に対して非常に安定で、分子スピンバス QC のモデル分子として適していることを示してきた。今回、この DPNO 系に対してパルス ENDOR を適用することにより、電子-核スピンの2量子ビットのみならず3量子ビット系(電子と核スピン2つ)のエンタングルメントの生成と評価を行い、初歩的な量子情報制御への応用について考察した。

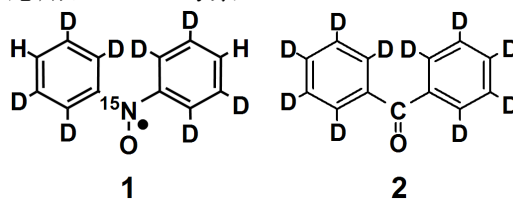


図1 DPNO のパラ位を除く H 核と ^{14}N 核を同位体置換した DPNO 誘導体 **1**
(*para-h*₂-DP¹⁵NO-*d*₈) と希釈単結晶のホスト分子、重水素化ベンゾフェノン **2**
(Benzophenone-*d*₁₀)

【実験】試料には、部分的に同位体置換した *para-h*₂-DP¹⁵NO-*d*₈ (分子 **1**) を重水化ベンゾフェノン(分子 **2**) 単結晶 (P2₁2₁, *Z* = 4) 中に磁氣的に希釈した希釈単結晶(混晶)を用いた(図1)。パルス ESR/ENDOR スペクトルや量子エンタングルメント検出のための位相干渉スペクトルの測定は、Bruker BioSpin 社と共同開発した Coherent Dual マイクロ波を利用することが可能な E580(Qバンド)分光器を用いた。

【結果と考察】Qバンドパルス ESR/ENDOR 法を用いた量子状態制御の実験は、分子 **1** の磁氣的希釈単結晶の *ab* 面内で行った。電子と H 核スピンからなる 2 量子ビットの量子エンタングルメントの生成と検出は、¹⁵N 核と H 核に由来する ESR 遷移の分裂が大きい静磁場配向で行った。エンタングルド状態は、擬純粋状態に対してアダマール変換に相当するラジオ波 90° パルスと C-NOT ゲートに相当する

マイクロ波 180° パルス照射することにより、ESRとNMR遷移を選択的に操作して生成した。エンタングルド状態の評価は、時間比例位相増加 (Time Proportional Phase Increment : TPPI) 法[7]を用いてマイクロ波パルスとラジオ波パルスによる複数の輻射場間の位相干渉効果を観測して行った。図2に、ESR及びNMR共鳴遷移の選択的励起によって観測された分子1の位相干渉スペクトルの例を示す。マイクロ波パルスとラジオ波パルスの位相を異なる周波数で回転させることにより干渉効果として観測された6.2 MHzの周波数成分は、電子-核スピン間のエンタングルド状態が生成していることを示している。ラジオ波パルスとマイクロ波パルスの組み合わせを変えることにより、異なるエンタングルド状態を任意に生成することも明らかにした。

図3に、量子エンタングルメントの模式図を示す。電子スピン量子ビットを赤矢印で示し、それと超微細相互作用する三種類の核スピン量子ビット ($I=1/2$) を黒丸で表している。大きい超微細相互作用をもつ水素核をH1, 小さい方をH2とすると、図2で観測された量子エンタングルメントは、図3 a) に示す

ように電子スピンとH1核スピンとの間で生成したものであり、2量子ビットの量子エンタングルメントとして波線で示している。図3 b)は、電子スピンと水素核スピン(H1とH2)からなる3量子ビットの系において、量子状態制御に関わるスピン副準位を直方体の各頂点で図式化したものである。直方体の鉛直・縦方向、水平方向の各稜は、ESR及びNMR許容遷移を表し、面内の対角線が2量子ビット系のエンタングルメントに相当する。図2で観測した2量子ビットのエンタングルメントは、赤色の対角線で表される。3量子ビットの状態操作は、2つの水素核スピンが磁氣的に等価となる配向で行った。一つのラジオ波パルスで2つの核スピンを同時に操作することができるため、3つ(電子スピンと2つの核スピン)の量子ビットの制御が可能となる。その結果として、位相干渉効果に2量子ビットでは出現しない付加的な周波数成分が観測された。当日は、3量子ビットが関与する量子状態の評価を含めて議論を行う。

【文献】

- [1] M. Mehring, J. Mende, and W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 153001 (2003).
- [2] R. Rahimi, K. Sato, T. Takui et al., *Int. J. Quantum Inf.*, **3**, 197(2005).
- [3] K. Sato, R. Rahimi, T. Takui et al., *Physica E*, **40**, 363 (2007).
- [4] Y. Morita, Y. Yakiyama, T. Takui et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6944 (2010).
- [5] K. Sato, S. Nakazawa, R. Rahimi, T. Takui et al., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3793 (2009).
- [6] T. Yoshino, S. Nishida, K. Sato, Y. Morita, T. Takui et al., *Phys. Chem. Lett.*, **2**, 449 (2011).
- [7] Peter Höfer, *Appl. Magn. Reson.*, **11**, 375 (1996).

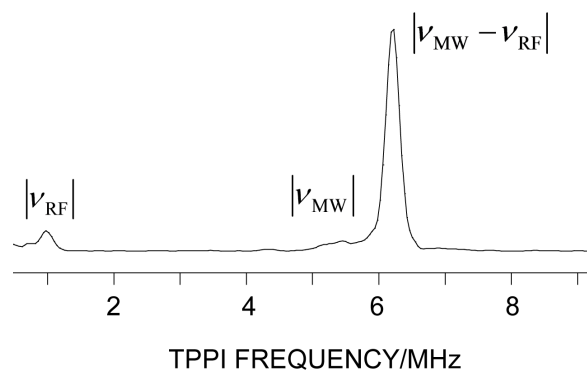


図2 分子1のTPPI検出により観測された位相干渉スペクトル。静磁場 B_0 が分子2の結晶座標系の ab 面内の a 軸から 52.0 度の方向において、磁場 1.21477 T, マイクロ波周波数 34.1302 GHz を用いて観測された。測定温度は、 20 K である。

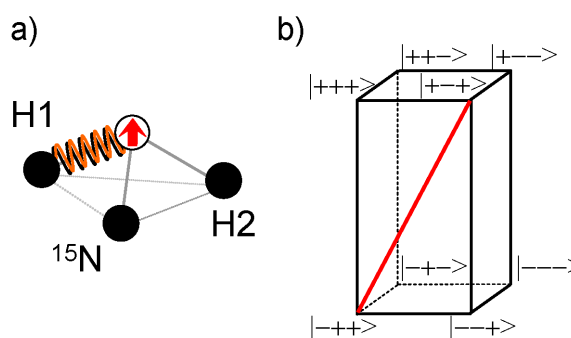


図3 量子エンタングルメントの模式図。(a)分子1の量子ビット模式図。(b) ESR 及び NMR 許容遷移を稜で表す直方体表示。赤の実線(面の対角線)は、2量子エンタングルメントの関係を表わす。

縮小 π 系ドナー DODHT の新規ラジカル塩の合成と物性

(茨城大院) ○新崎 洋一・西川 浩之

【序】

我々は超伝導発現を目指した分子性導体の開発を目的として、従来の TTF(tetrathiafulvalene) 系伝導体に比べ π 電子系が縮小した DODHT[(1,4-dioxane-2,3-diylidithio)dihydrotetrathiafulvalene, 図 1] ドナーを開発し、静水圧下で超伝導を示すラジカル塩を作製してきた。

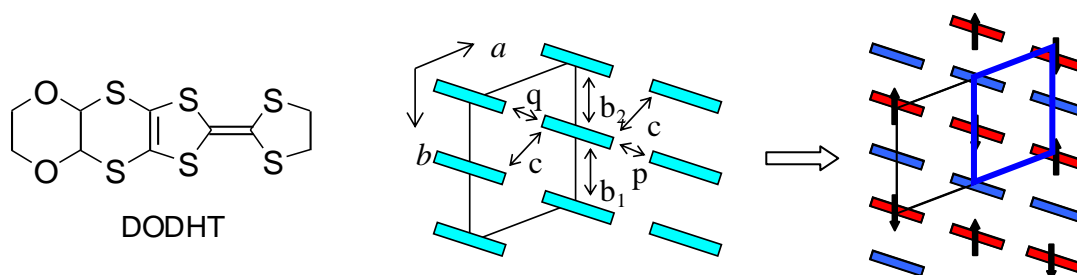


図 1. DODHT の分子構造と $(\text{DODHT})_2\text{PF}_6$ のドナー配列と電荷秩序絶縁相

特に対アニオンが八面体型のアニオンの場合、これまで PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SF_6^- 、 TaF_6^- を対アニオンに用いたラジカル塩が合成されており、それらはすべてドナー配列が β'' -型に結晶化するものの(図 1)、アニオンの大きさに依存して物性が異なることを明らかにしてきた。 PF_6 、 AsF_6 塩はともに約 12 kbar の静水圧下で超伝導体へと転移するが、 SF_6 、 TaF_6 塩は超伝導体への転移がみられず、それぞれ 3.7 GPa および 1.5 GPa までの圧力下では超伝導転移を示さない。超伝導転移を示す PF_6 塩、 AsF_6 塩の間にも以下に示す違いが見られた。(i) 電気抵抗の温度依存性において、 PF_6 塩は常圧で明確な絶縁体転移を示すのに対し、 AsF_6 塩は絶縁相への転移が明確ではない。(ii) 絶縁化に伴う磁化率の温度依存性が異なる。このような違いの原因を明らかにするため、放射光による超格子反射の観測実験を行った。 PF_6 塩の絶縁相は、 p - q 方向に電荷が整列した電荷秩序相であるのに対し、 AsF_6 塩では、 PF_6 塩と同様の超格子反射が観測されるものの、超格子反射の波数が温度とともに変化し、最終的には PF_6 塩とは異なるパターンで電荷が秩序化していることが示唆されている。一方、超伝導転移を示さない SF_6 および TaF_6 塩は、常圧下では半導体的挙動を示す。磁化率の温度依存性は、 PF_6 塩の挙動と類似している。 SF_6 塩の放射光による回折実験の結果は、 PF_6 塩と同じ波数に超格子が観察されるものの、非常に大きく diffuse しており、電荷が完全に秩序化していないことが示唆されている。本研究では、DODHT 塩における対アニオンの大きさが物性に及ぼす効果をより詳細に検討するため、対アニオンを球対称性を持ちつつ従来とは逆にサイズを小さくした場合について検討することを目的とし、対アニオンに Br^- を用いた Br 塩を作製した。 Br 塩の伝導挙動を明らかにしたので報告する。

【実験】

ドナーである DODHT は、既知の方法に従い合成した。Br 塩は $n\text{-Bu}_4\text{N}\cdot\text{Br}$ を支持電解質として用い、1,2-ジクロロエタンまたは 1,1,2-トリクロロエタンに少量の水を添加し、 $1.5\ \mu\text{A}$ の定電流で電解酸化することにより黒色針状結晶として得た。電気抵抗の温度依存性の測定は、金ペーストを用い直流 4 端子法により行った。

【結果と考察】

Br 塩の室温における伝導度は、 $11.5\ \text{Scm}^{-1}$ であり、 PF_6 塩 = $0.92\ \text{Scm}^{-1}$ 、 AsF_6 塩 = $1.2\ \text{Scm}^{-1}$ 、 SbF_6 塩 = $0.24\ \text{Scm}^{-1}$ 、 TaF_6 塩 = $0.25\ \text{Scm}^{-1}$ と比較して一桁程度大きな値を示した。Br 塩の常圧における電気抵抗の温度依存性を図 2 に示す。約 190 K 付近でクラックによると考えられる抵抗の飛びが観測されたが、室温から 180 K 付近まで温度の低下に伴い電気抵抗が減少し金属的な挙動を示した。結晶にクラックによると考えられる抵抗の飛びがあるため、降温過程と昇温過程で履歴が生じたが、室温から 50 K 付近までは温度依存性が小さく 50 K 以下で抵抗が急激に増大し絶縁化した。常圧における金属的な挙動は、他の八面体型のアニオンの塩 [(DODHT) $_2\text{X}$ (X = PF_6 , AsF_6 , SF_6 , TaF_6)] が常圧では半導体的であることと対照的である。また、Br 塩の挙動は PF_6 塩における約 10 kbar の圧力下での挙動と類似している。(図 3)このことは、Br 塩では対アニオンサイズが PF_6^- よりも小さいため化学圧がかかったことにより、 PF_6 塩における約 10 kbar の圧力下での挙動と類似したものと考えられる。室温における伝導度の値が一桁ほど大きいことも、化学圧の効果であると考えられる。

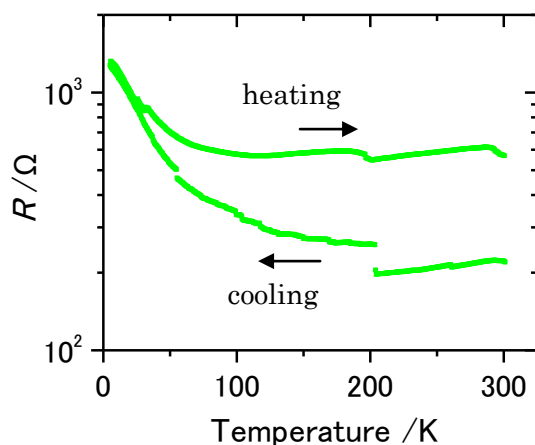


図 2. Br 塩の電気抵抗の温度依存性

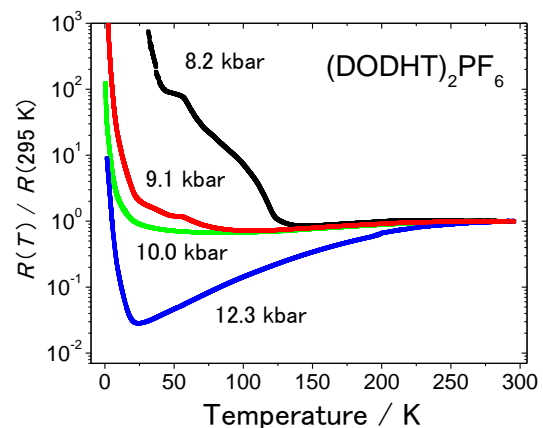


図 3. PF_6 塩の圧力下における電気抵抗の温度依存性

常圧での挙動が PF_6 塩の 10 kbar の挙動に類似していることから、Br 塩では従来の DODHT 塩と比べ、より低圧で超伝導の発現が期待される。今後圧力下における伝導度測定を行う予定である。また、アニオンのサイズを Br^- へと小さくしたことによってドナー間の相互作用にどのような影響が生じたかを明らかにするため、より上質な単結晶を作成し結晶構造解析を行う予定である。

ナノエマルション中の単一溶質分子の発光挙動

(阪大院基礎工¹・極量セ²) ○飯田篤史^{1,2}、伊都将司^{1,2}、宮坂博¹

単一蛍光分子や単一量子ドットに代表される単一量子システムは、一回の励起イベントあたりただか1個の光子を放出するのみであり、光量子情報処理の分野でも重要な単一光子源として期待されている。これらの系の多くは、固体中に固定化した状態において用いることが期待されているが、凝縮相固体中の色素分子はミリ秒から秒の時間オーダーで発光状態（ON 状態）と非発光状態（OFF 状態）を交互に行き来するブリンキング挙動を示す。高い信頼性で応答し発光する量子システムの実現には、このブリンキングの抑制は不可欠な課題である。一般に、ブリンキングの原因として、光イオン化による電荷分離状態が周囲の固体媒体により比較的長時間安定化されるためであると考えられており、溶液の様なマイクロ環境の緩和時間が励起状態寿命に比べ短い系では、ブリンキングは起こらないと予想される。実際、最近の我々の研究により、光イオン化後の再結合が非常に高速に進行する無極性液体微小液滴に閉じ込めた蛍光分子は、ほとんどブリンキングを示さないことが明らかとなった[1]。

本研究では、微小液滴に内包させた単一分子系のブリンキング現象と液滴径、液滴の表面電荷との相関に関する情報の取得を目指し、種々の界面活性剤を用いて作製した液滴中の単一分子発光挙動を測定し、その結果を考察した。

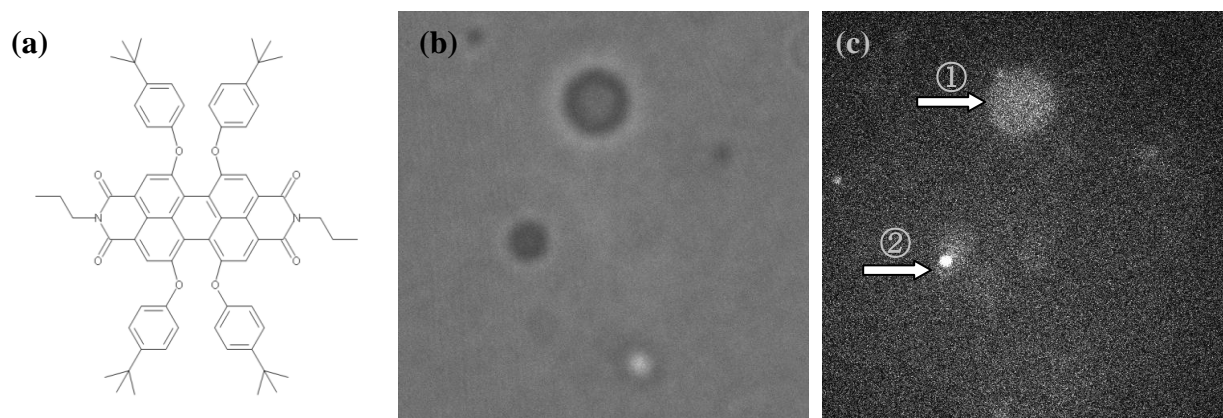


Fig.1 (a) BP-PBI の構造式。(b)非イオン性の界面活性剤を用いて作成した BP-PBI を内包した油滴の透過像と(c) 蛍光像。

Fig.1(a)に実験で用いた蛍光色素 *N,N'*-Dipropyl-1,6,7,12-tetrakis(4-*tert*-butylphenoxy)-3,4,9,10-Perylenetetracarboxybisimide (BP-PBI) の分子構造を示す。試料には、BP-PBI を1~数個内包した微小オクタン油滴をアガロースゲルにより固定化した系を用いた。また、微小油滴作成時に界面活性剤を少量加えることで油敵同士の会合を防ぎ、さらに界面活性剤の種類を変えることで界面電荷を変化させた。蛍光強度の時間変化測定には、対物レンズ上で円偏光にした波長 532nm、繰り返し周波数 8MHz のパルスレーザーを使用した。また、色素からの蛍光は偏光ビームスプリッターにより直行する2つの偏光成分に分けた後、2台の APD により検出

を行った。

Fig.1(b)、(c)は BP-PBI 分子を内包したオクタン油滴の透過像と蛍光像である。透過像からは液滴の直径は、数百 nm 程度と見積られる。また蛍光像では、図中矢印①のように液滴全体がぼんやり光る様子と、時折②のように輝点となる様子が確認できた。この結果は、それぞれ BP-PBI が油滴中を拡散している状態と水-油界面に分子が吸着している状態を示す。

Fig.2 に非イオン性の界面活性剤を用いた系の発光挙動の一例を示す。Fig.2(a)、(b)はそれぞれ粒径が数百 nm と 200 nm 以下の油滴の結果である。どちらの結果も 1 段階的な蛍光強度の時間変化やアンチバンチングといった単一分子発光に特有な結果が得られた。

一方、200 nm 以下の油滴サイズ (Fig.2(c)(d)) でも、①BP-PBI が発光中の蛍光偏光度の値は 0 であり、② 発光寿命がバルク中の BP-PBI と同程度の値を示すことから、主には液相からの発光と考えられるが、蛍光強度の大きな揺らぎと、ブリンキング挙動が観測された。多数の液滴径の測定から、粒径が数百 nm 程度の比較的大きな油滴中の BP-PBI 分子のほとんどがブリンキングを示さなかったのに対し、200 nm 以下の小さな油滴中の BP-PBI 分子の約半分がブリンキングを示すことが明らかとなった。このことは、界面の寄与が大きくなるに伴いブリンキングが起こりやすくなるということを示す。講演では、油滴中の BP-PBI 分子の発光挙動に与える界面電荷の影響についても併せて議論する。

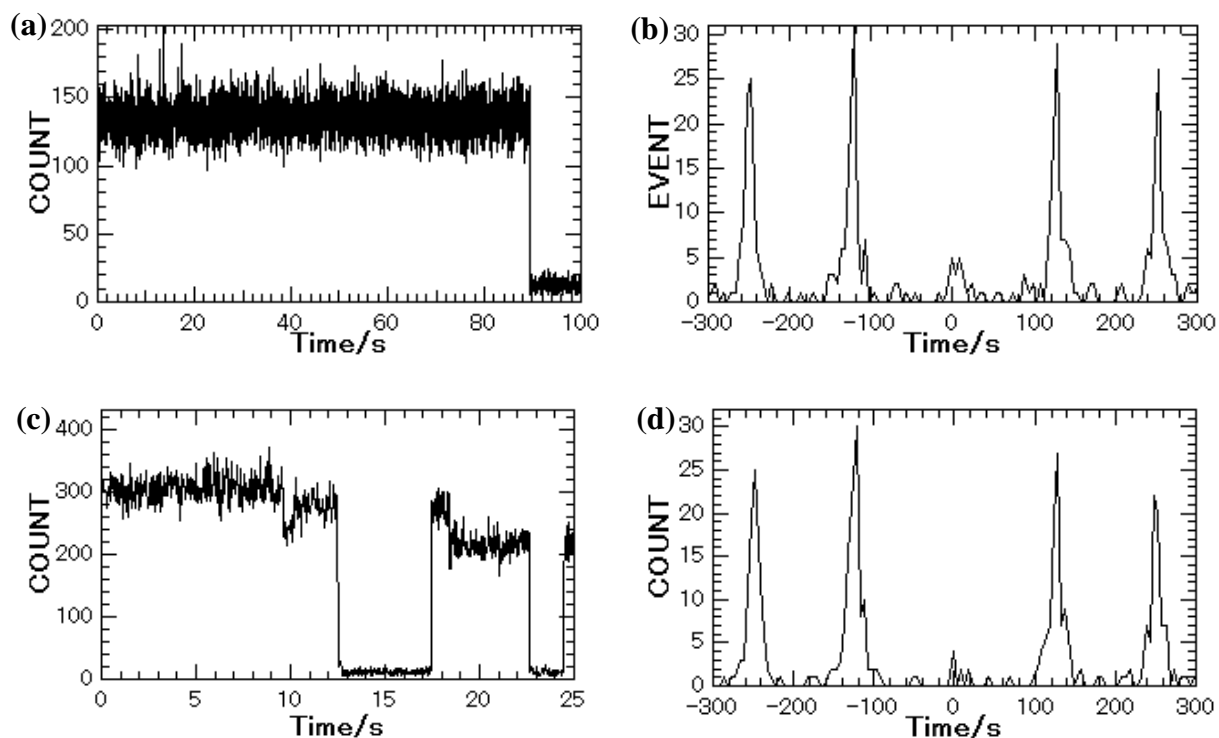


Fig.2 非イオン性の界面活性剤を用いて作成した油滴中 BP-PBI 分子の蛍光強度の時間変化とコインシデンス測定。(a)、(b)粒径が数百 nm、(c)、(d)100nm 以下の油滴の結果。

参考文献

[1] Masakazu Yasuda, Atsushi Iida, Syoji Ito and Hiroshi Miyasaka, submitted (2011).

芳香族自己組織化単分子膜で見られる内殻励起反応の特異性

(広大院・理¹, 広大・放射光センター², JASRI/XFEL³)○和田真一^{1,2}, 油布圭¹, 平野敦士¹, 石田敬樹¹, 田中健一郎^{1,3}

【序】内殻励起は、内殻電子自身が分子内で非常に局在していることから、価電子励起とは異なる局所的な電子遷移であり、分子内の特定の原子を選択的に励起することが可能である。したがって Auger 崩壊後のイオン性解離反応を経ることで、選択的な化学結合の切断が可能になる。これまで我々は、この内殻励起に特有なサイト選択的結合切断が表面分子系のイオン脱離反応で現れやすいことを見出し、特にエステル化合物で終端修飾した脂肪鎖自己組織化単分子膜(SAM)でその反応機構の解明を行ってきた^[1]。

この脂肪鎖(-CH₂-_n)SAM は絶縁性であるのに対し、芳香環を骨格にもつ SAM はその分子軌道が非局在化したπ共役系である。そのため芳香族 SAM は、導電性有機分子デバイスとしての期待やナノファブリケーションの観点から近年大変興味を持たれている分子系でもある。そこで本研究では、軟X線照射によってもたらされる選択的反応が芳香族 SAM ではどのような形で反映されるのか、イオン脱離反応計測から探った。

【実験】実験は高エネルギー加速器研究機構 PF の BL-7A および広島大学放射光科学研究センター HiSOR BL13 の放射光光源を用いて行った。全電子収量(TEY)および全イオン収量(TIY)から内殻励起スペクトルの帰属を行い、PF のシングルバンチ運転を利用した TOF 測定により各脱離イオンの収量(PIY)スペクトルを得た。TOF は SR 光パルス周期の 624 ns 内に全てのイオンが記録されている。

試料としてベンゼン(Ph)、トルエン(MePh)、アニソール(MeOPh)、*p*-フルオロベンゼン(*p*FPh)のチオール誘導体を用い、その 0.1mM エタノール溶液中に Au 基板を 2 晩浸すことで Au(111)表面上に形成した各 SAM を得た。なお *p*FPh では、Z+1 近似下では C-F 結合は強い反結合性になることから F 1s 励起によるイオン脱離の特異性も予想される。

【結果と考察】本研究で使用した SAM 試料ではベンゼン環を持っているためにその吸収(TEY)スペクトルはいずれもベンゼン環の特徴で帰属できる似たようなスペクトル形状を示す(図 2(a)や図 3 の最上部のスペクトル参照)。一方イオン脱離反応では、どの試料の場合も最も強く脱離するのは H⁺イオンで共通するが、末端修飾基に由来する CH_n⁺イオンや F⁺イオンでは様相が異なってくる。本要旨では以下 2 点の特徴について記す。

図 2(b)に示すようにエステル修飾した脂肪鎖 SAM(MHDA-d₃: Au-S(CH₂)₁₅COOCD₃)では、特定の共鳴励起によって選択的な化学結合切断が引き起こされることが脱離イオンの励起状態依存性から分かる。すなわち、σ*(COO-CD₃) ← O1s(OCD₃)共鳴励起で対応する COO-CD₃ 結合が選択的に切断されることが CD_n⁺イオン収量の増大で観測されている。同様の選択的脱離が MeOPh の CH_n⁺イオン脱離でもσ*(O-CH₃)共鳴励起で観測されるが(図 2(a))、イオン種による選択性の違い(スペクトル形状)は異なっている。比較のため図 2(c),(d)に CH_n⁺(以下 CD_n⁺も含めて表記する)の PIY スペク

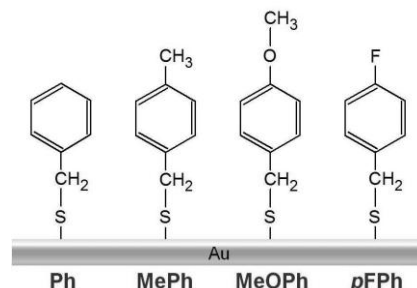


図 1. 本研究で用いた各種芳香族 SAM。

トルを規格化して表示する。脂肪鎖 SAM MHDA (図 2(d)) では脱離イオンの水素数である n が小さくなるほど選択性が極めて高くなっている。このような現象は選択的な脱離を引き起こす直接過程と非選択的な間接過程との競争で説明できる^[1]。選択的な直接過程から生じるイオンと間接的な経路 (特に Au 基板に失活しきれなかった内部エネルギーの再分配による解離) から生成する同種イオンとの成分比を反映しており、H 原子が脱離の際に剥離するほどの高内部エネルギーを保持して解離が起こるプロセスは、 n が小さくなるほど直接過程で顕著になっている。一方 MeOPh (図 2(c)) では n に依存することなくどの CH_n^+ イオンでも選択性は非常に高い (すなわち $\sigma^*(\text{O}-\text{CH}_3)$ 励起でのみ脱離)。芳香環骨格の π 共役によって Au 基板への電荷やエネルギーの失活が脂肪鎖の場合よりも容易になり、そのため間接過程の寄与がより一層低下したためと考えられる。

図 3 に pFPh の C1s 励起における TEY、TIY と各 PIY スペクトルを示す。H⁺ やベンゼン環開裂を示す C_nH_m^+ イオンの脱離が π_2^* 共鳴励起で増大している。これはベンゼン化合物特有の脱離反応である。一方 F⁺ イオンは上記イオンとは異なる複雑な励起状態依存性を示す。低エネルギー側 2 つのピークは LUMO へのケミカルシフト成分である $\pi_1^*:\text{C}-\text{H}$ と $\pi_1^*:\text{C}-\text{F}$ 励起に対応しており、3 つ目以降のピークはいずれも $\sigma^*(\text{C}-\text{F})$ 励起に依っている。すなわち H⁺ や C_nH_m^+ で観測された π_2^* への共鳴励起では F⁺ の解離は促進されないことを示している。この要因について詳細はまだ検討中であるが、F⁺ 脱離はこのように励起状態の性質に強く依存しており、このことからフッ素ラベル化は π 共役系化合物の性質を調べる良いモニターになり得ると考えられる。

[1] S. Wada et al., J. Phys.: Condens. Matter. **18**, S1629 (2006).

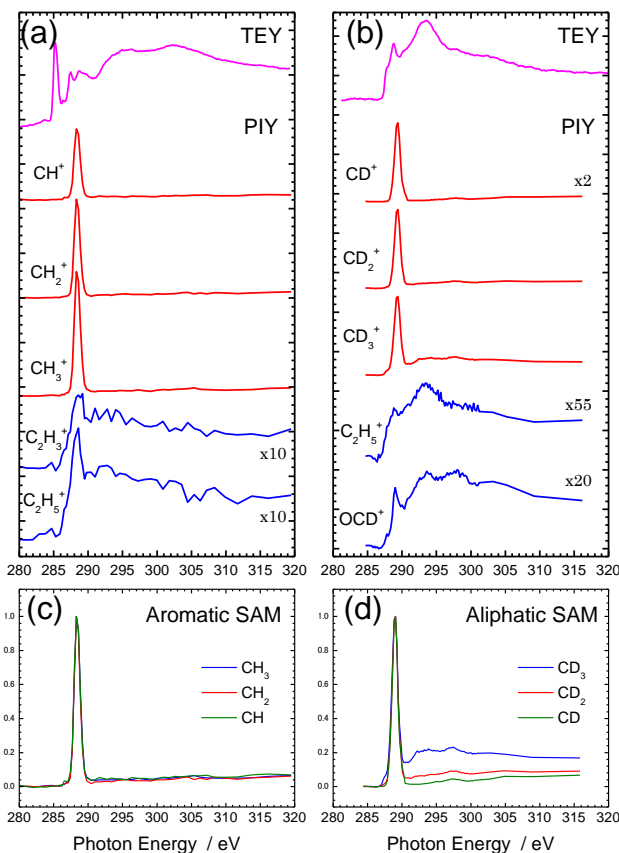


図 2. (a) 芳香族 MeOPh SAM および (b) 脂肪鎖 MHDA-d₃ SAM の C1s NEXAFS スペクトル。(c), (d) 両試料で選択的脱離を示す CH_n^+ (CD_n^+) の規格化スペクトル。

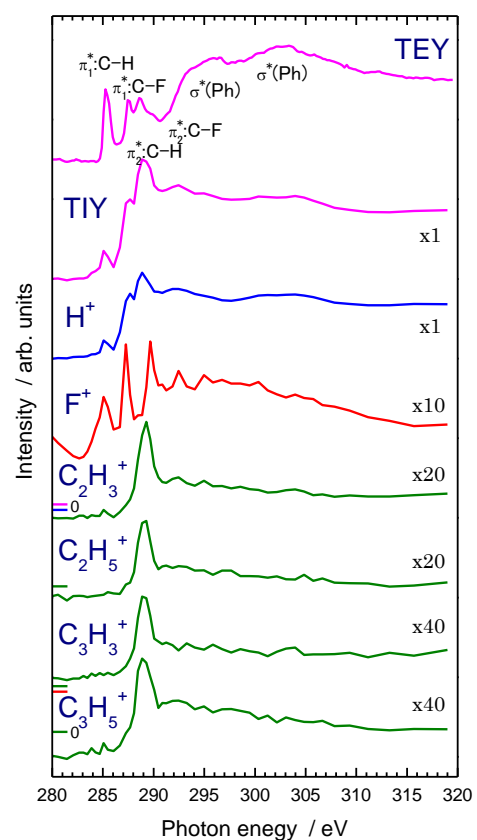


図 3. pFPh SAM の C1s NEXAFS スペクトル。

アルカンチオール単分子膜に接するヘキサデカン液体の構造

(神戸大院・理) ○鈴木 智子, 日浅 巧, 木村 建次郎, 大西 洋

【序】

自己組織化単分子膜(self assembled monolayer : SAM)は、高い配向性と安定性を持っており、また、固体表面構造の制御や機能付与が容易であることから、ナノテクノロジーやトライボロジーなどでの応用が期待されている。アルカンチオール SAM は、金表面に対して約 30 度傾いて配列しており、アルキル鎖を構成するメチレン数の偶奇で末端のメチル基の傾きが異なっている。このため、液体に対する濡れ性が偶奇で異なることが知られている(図 1) [1]。

固体に接する液体は層状に構造化され、バルク液体と異なる構造をとることが知られている。濡れ性をはじめとする様々な界面物性を理解するためには、界面液体の構造を実験的に観測することが必要である。近年、高感度化された周波数変調方式の原子間力顕微鏡(FM-AFM) [2]によって、溶液中の探針に作用する力の空間分布を精密計測することで、固液界面に形成された液体の構造を可視化することが可能となった[3,4]。

本研究では、種々のメチレン数のアルカンチオール SAM の表面形状と hexadecane が作る液体構造を FM-AFM を用いて観察し、偶奇による濡れ性の差異についての分子論的理解を深めることを目的とした。

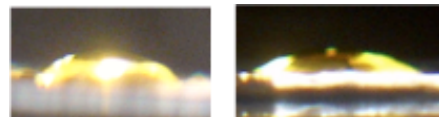


図 1 : decanethiol SAM (左) と nonanethiol SAM (右) に滴下した hexadecane 液滴(1 μ l)の側面形状。nonanethiol SAM に接する液滴がより扁平である。

【実験】

マイカ上に膜厚 150 nm の金薄膜を真空蒸着により作製し、1 mM のアルカンチオール(dodecanethiol、undecanethiol、decanethiol、nonanethiol)の ethanol 溶液に 24 時間浸漬し SAM を作製した。作製した SAM を ethanol でリンスし窒素でブローした後サンプルホルダに固定し、直ちに hexadecane に浸漬した。SPM9600 (島津製作所) を改良した顕微鏡装置と、背面を Al コートしたシリコンカンチレバーを用いて室温で観察した。

【結果と考察】

図 2 は hexadecane 中の decanethiol SAM と nonanethiol SAM の表面形状像である。輝点が 0.5 nm 間隔で現れており、六回対称に整列していることから、Au(111)面にチオール分子が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとって吸着していることがわかり、これらの輝点をアルカンチオール末端のメチル基に帰属した。dodecanethiol SAM と undecanethiol SAM でも同様の形

状像が得られた。このことから、鎖長の偶奇によらず、チオール分子は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造をとることがわかった。

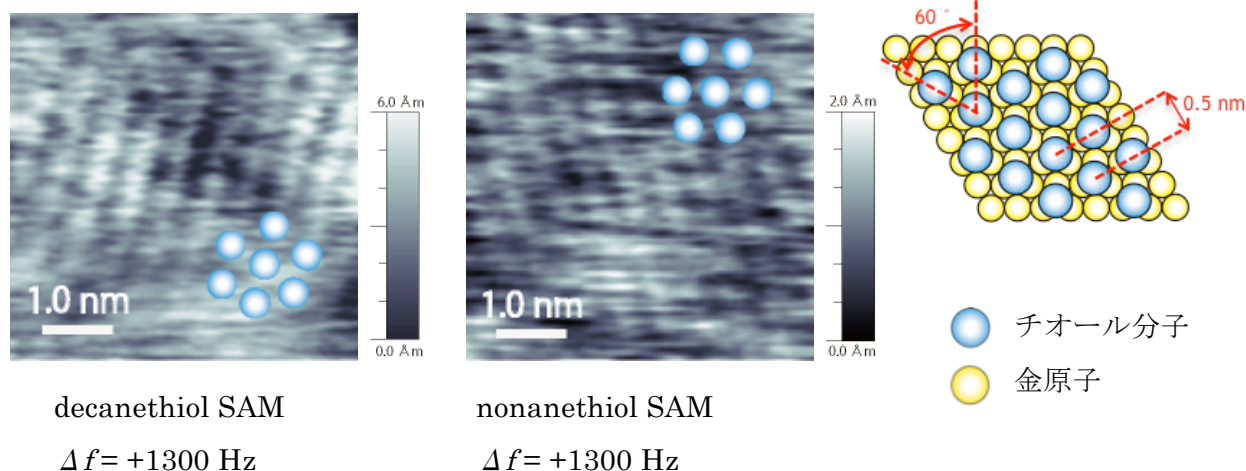


図 2 : ヘキサデカン中で観察した表面形状像

モデル図

図 3 は decanethiol SAM および dodecanethiol SAM と hexadecane との界面で測定した周波数シフトカーブである。液体分子と探針との相互作用によって探針に力がはたらくと、その強さに応じて共振周波数がシフトする。液体分子が多く存在しているところでは、その相互作用力は大きく働くので、この曲線のピーク間隔は、層状に構造化された液体の層間隔をあらわしている。decanethiol SAM と dodecanethiol SAM ではほぼ同じピーク間隔を持つ曲線が得られたことは、2つの偶数鎖長 SAM に接する hexadecane が同じように構造化されていることを示している。発表では、奇数鎖長 SAM 上の周波数シフトカーブを比較し、濡れ性との関係を考察する。

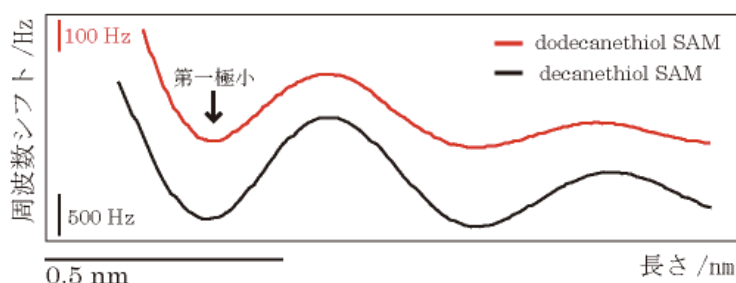


図 3 : decanethiol SAM(下)、dodecanethiol SAM(上)と hexadecane との界面で測定した周波数シフトカーブ。横軸は、カーブの第一極小値で揃えた。

【参考文献】

- [1] P. Srivastava et al. Langmuir. 21 (2005) 12171.
- [2] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 193108.
- [3] K. Kimura et al., J. Chem. Phys. 132 (2010) 194705.
- [4] T. Hiasa et al., J. Phys. Chem. C 114 (2010) 21423.

4P052

周波数変調方式原子間力顕微鏡による炭酸カルシウムの液中観察

(神戸大院理) ○今田 博丈, 木村 建次郎, 大西 洋

【序】 炭酸カルシウム(カルサイト)微粒子は、工業的には、セメント、ペンキ、化粧品、紙等の補強効果や増粘効果、光沢を高めることを目的として、粒子径が均一になるように化学的に制御して合成されている。また、自然界では、カルサイトは地球上に豊富に存在する鉱物の一つであるが、例えば貝類におけるバイオミネラリゼーションにより生成されるなど、特に鉱物科学分野において、その成長過程の詳細への関心は高い。我々は、これまで、カルサイト微粒子の成長機構や溶液中での構造理解を目的として、溶液中にて原子・分子分解能観察が可能な周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)[1]を用いた表面構造解析を進めてきた[2]。図1に本研究で用いたカルサイト微粒子の電子顕微鏡像、図2にカルサイト単結晶表面のモデル図を示す。近年、S. Rodeらは、FM-AFMを用いて、溶液中でのカルサイト単結晶表面の構造を明らかにしたが[3]、サブミクロンスケールの微粒子に関しては、観察基板への微粒子固定に関する問題から、溶液中での高分解能観察の前例はない。本研究では、溶液中において、カルサイト微粒子の観察基板への固定に成功し、溶液中において微粒子表面の原子分解能観察を行なった結果について報告する。

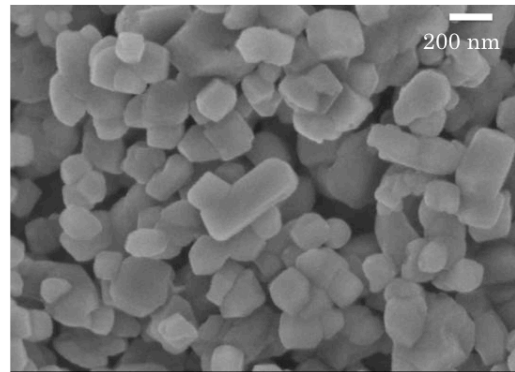


図1:カルサイト微粒子のSEM画像

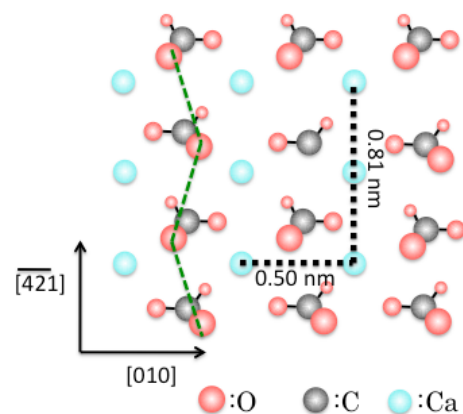


図2:カルサイト単結晶表面モデル図

【実験】 微粒子をエタノールに分散させ基板上に滴下、乾燥させたものを純水でリンスし再び乾燥させ純水中で FM-AFM 観察を行なった。カンチレバーは、NCH-AuD(Nanoworld 社製、バネ定数典型値 40 N/m、水溶液中での共振周波数 140 kHz)を用いた。共振 Q 値は 10、装置由来ノイズは 20 fm \sqrt Hz 程度であった。測定は、室温で行なった。

【結果・考察】 図3(a)は HOPG 基板に固定したカルサイト微粒子の表面形状像である。図4には図3(a)の微粒子の高さプロファイルを示しており、高さ約 10 nm 程度の微粒子が基板に固定されていることが分かる。図3(b)は、図3(a)の微粒子表面において高分解能観察を行

なった結果を示す。その格子間隔から微粒子表面において[101]方向の原子配列が映像化されていることが分かる。

本研究では、カルサイト微粒子の表面が純水に一部溶解することで、微粒子表面に吸着したコンタミネーションや、非晶質層を除去することができ、原子レベルで平坦な表面を溶液中にて露出させ、原子分解能観察することができた。しかし、現状では、微粒子の HOPG 基板への固定が不十分な場合が多く、探針の走査により、微粒子が基板から剥離することも少なくない。講演では、ポリマー薄膜を用いた微粒子の固定など、溶液中での微粒子観察基板の作製法に関する研究結果も報告する。

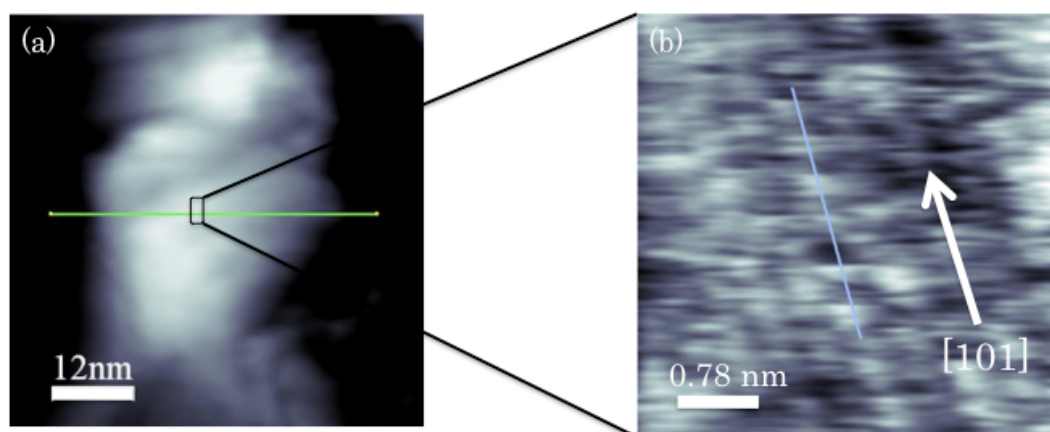


図 3 : (a) HOPG 基板上カルサイト微粒子の純水中での表面形状像 ($\Delta f = 124$ Hz, $A = 3.50$ nm)
 (b) (a) の微粒子表面における高分解能観察像 ($\Delta f = 140$ Hz, $A = 0.80$ nm)

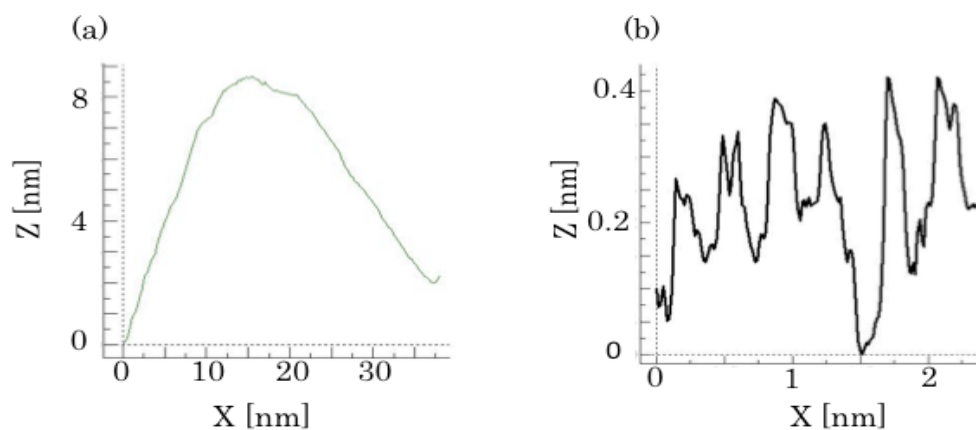


図 4: (a) 図 3(a) の高さプロファイル
 (b) 図 3(b) の高さプロファイル

【参考文献】

- [1] T. Fukuma et al., Appl. Phys. Lett. 86, 193108 (2005).
- [2] H. Imada et al., 第 66 回日本顕微鏡学会, May 2010, Nagoya, Japan, 講演番号 24aD08-O.
- [3] S. Rode et al., Langmuir 25, 2850 (2009).

4P053

1 分子計測によるスターバースト型 π 共役分子の構造揺らぎと 励起状態ダイナミクスの相関の解明

(静大院理¹, 静大理²) ○杉村義之¹, 三井正明²

【序】 スターバースト型 π 共役分子 HPEB (図 1) は、無極性溶媒中で非常に大きなモル吸光係数 ($2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) と高い蛍光量子収率 ($\Phi_f > 0.9$) を持ち、さらに溶媒の極性に応じて発光特性が劇的に変化するという性質を持つので、新規な 1 分子蛍光プローブとして利用が期待される[1]。また HPEB は分子内にねじれや回転が可能な部位を多数持っているため、分子構造の不均一性や構造揺らぎが励起状態緩和過程のキネティクスに反映される可能性があり、その点からも大変興味深い。本研究では、集団平均を排除することが可能な単一分子蛍光分光 (SMFS) 法を用いて、高分子薄膜中に分散された HPEB の 1 分子計測を行い、励起状態緩和過程に対する分子構造の不均一性と構造揺らぎの影響について調べた。

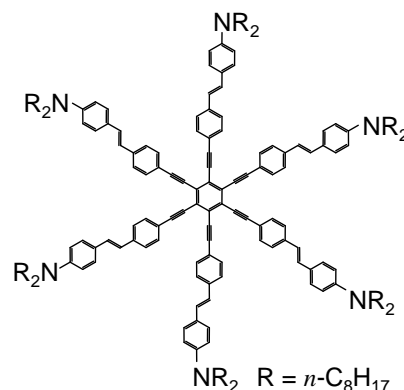


図 1. HPEB の構造式

【実験】 HPEB とシクロオレフィン系高分子である Zeonex を溶解させたトルエン溶液を洗浄したカバーガラス上にスピコートし、HPEB を極希薄に分散させた Zeonex 固体薄膜試料 (~ 0.3 分子/ μm^2) を作成した。SMFS 測定には当研究室で自作したレーザー走査型顕微蛍光分光装置を用いた[2]。励起光には円偏光化した 441 nm ピコ秒パルスレーザーを用い、油浸対物レンズ (100 \times , NA 1.40) で回折限界まで集光して任意の 1 分子に照射し続け、

蛍光強度、蛍光寿命、蛍光スペクトルの時間変化を並列測定した。なお、HPEB の光退色を抑制するため、測定は全てアルゴン雰囲気下で行った。

【結果と考察】 図 2 に HPEB 1 分子の蛍光強度、蛍光寿命、蛍光極大波長の時間変化を並列測定した結果の一例を示す。蛍光強度の時間変化 (図 2a) には一段階の蛍光の明滅 (ブリンキング) が頻繁に観測され、この現象は測定したほぼすべての HPEB 1 分子において観測された。また、図 2a 中で 70–80 s や 100–120 s において秒オーダーの可逆的な蛍光強度の変動が見られ、この変動と同期して蛍光寿命にも変化が生じていることが確認された。このような挙動は他の HPEB 1 分子においても観測された。この原因として、熱ゆらぎによって時折 HPEB の構造異性化が誘

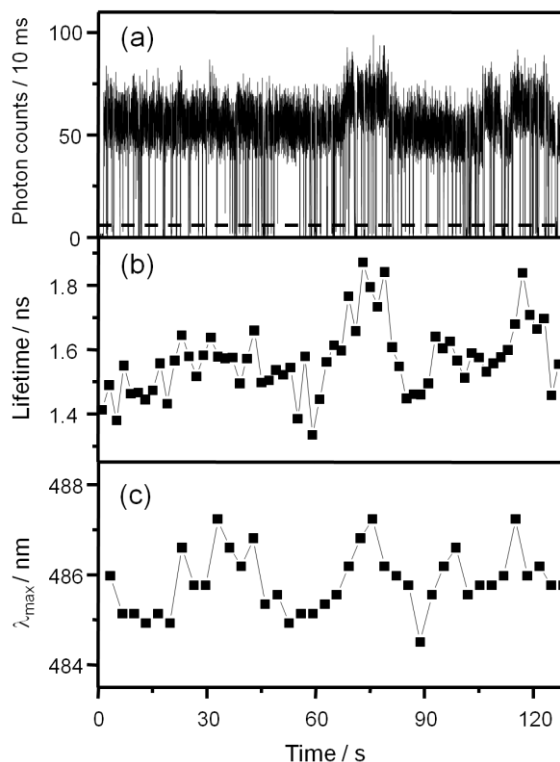


図 2. (a) HPEB 1 分子の蛍光強度, (b) 蛍光寿命, (c) 蛍光極大波長の時間変化

起され、HPEB の蛍光量子収率に変化が生じている可能性が考えられる。

この秒オーダーのゆっくりとした構造揺らぎについてさらに知見を得るため、ヒストグラム法による蛍光ブリンキングの解析を行い、ms オーダーの遅い励起状態緩和過程に関する情報の取得を試みた。図 2a 中の破線で示したように蛍光強度にしきい値を設け、それ以下の強度が持続する時間を off-time (t_{off}) と定義し、1 分子毎の off-time の確率密度 $P(t_{\text{off}})$ の分布を求めた。その結果の一例を図 3a に示す。1 分子のデータから作成された $P(t_{\text{off}})$ はいずれも単一指数関数的な分布を示した。過去の研究からブリンキングの原因が項間交差である場合、 $P(t_{\text{off}})$ は単一指数関数分布となることが知られており、分布から励起三重項状態の寿命 (τ_T) を決定することができる[3]。そこで各 1 分子の

$P(t_{\text{off}})$ 分布を単一指数関数で再現できる、すなわちこの系のブリンキングの原因が励起三重項状態への項間交差であると仮定し、最尤推定法によって τ_T を 33 分子について求めた。その結果、図 4 に示したように τ_T は 28–260 ms と幅広くかつガウス分布に従わない分布が得られた。また蛍光の自己相関関数の解析から求めた τ_T からも同様の分布を得られた。Zeonex 薄膜中に分散させた比較的小型のアントラセン誘導体分子に対して τ_T の分布を求めた場合にはガウス分布が得られることから、Zeonex 薄膜中の HPEB には構造の不均一性があり、そのため τ_T に特異な分布が現われていると考えられる。一方、102 分子のデータから得られた $P(t_{\text{off}})$ 分布の場合 (図 3b)、分布は単一指数関数ではまったく再現できず、伸縮型指数関数 ($P(t_{\text{off}}) \propto \exp[-(t_{\text{off}}/\tau_{\text{off}})^n]$, $\tau_{\text{off}} = 28 \text{ ms}$, $n = 0.61$) でよく再現された。これは多数の 1 分子のデータを用いることで τ_T に対する HPEB の構造不均一性および構造揺らぎの影響が明確に反映された結果と考えられる。

上述したように 1 分子のデータから得られた $P(t_{\text{off}})$ は単一指数関数的な分布を示していたが、光退色の問題から十分に長時間 1 分子を測定できていない。このため、時折起こる秒オーダーのゆっくりとした構造揺らぎの影響が分布に十分反映されておらず、明確な伸縮型指数関数分布になっていないのではないかと現在推測している。

【参考文献】

- [1] K. Kobayashi *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 82, 11(2009).
- [2] 本討論会 4P059 三井正明 他
- [3] J.A. Veerman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2155 (1999).

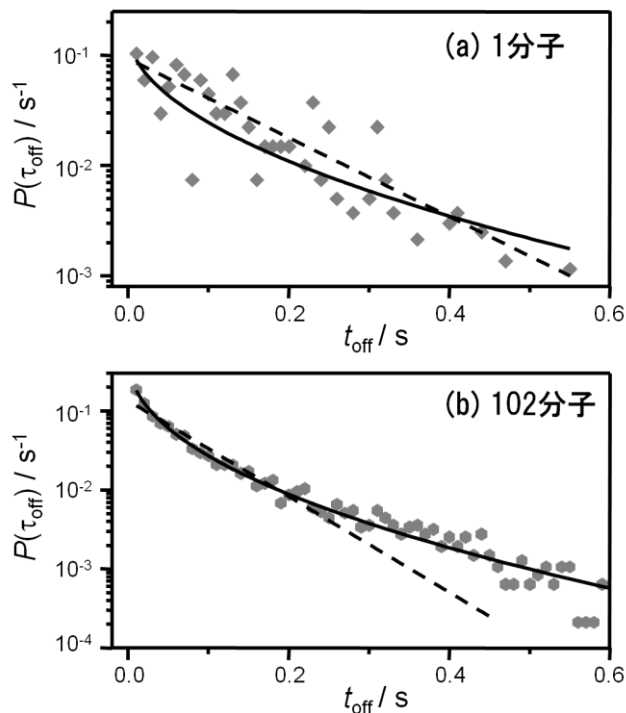


図 3. (a) 1 分子と (b) 102 分子の off-time の確率密度分布と単一指数関数 (破線) および伸縮型指数関数 (実線) によるフィッティング

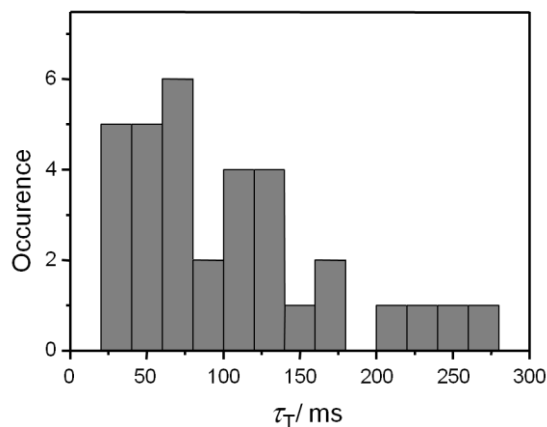


図 4. 33 分子から得られた τ_T の分布

可視光応答型光触媒 BiVO₄ の過渡吸収分光

(京大院理¹, 東理大理²) ○相賀 則宏¹, Qingxin Jia², 渡邊 一也¹,
工藤 昭彦², 松本 吉泰¹

【序】 光触媒 BiVO₄は電子捕捉剤の存在下で可視光照射により水から酸素を発生する。そのため水素発生型の光触媒と組み合わせることで可視光による水の完全分解が可能である[1]。しかし光触媒反応において重要な役割を果たすと考えられる電荷の挙動を BiVO₄において調べた例はない。本研究では光触媒 BiVO₄の光励起直後の電荷のダイナミクスを調べるため ps 領域における過渡吸収測定を行った。

【実験】 800 nm, 170 fs, 1 kHz のレーザーを用いて過渡吸収測定を行った。レーザー光を二つに分け、一方の第二高調波(400 nm)を励起光(強度は 0.5 mJ/cm²)とし、もう一方の光をサファイアに集光して発生させた白色光をプローブ光に用いた。BiVO₄ のバンドギャップは 2.4 eV であるため、本実験における励起光のエネルギー(3.1 eV)はバンド間遷移を引き起こすのに十分である。プローブ光をさらに二つに分け、一方は BiVO₄ サンプルを透過させ、他方は白色光強度の変動をキャンセルするためのリファレンスとして用いた。これら二つの光路を通った白色光を分光器に導き CCD で検出した。

サンプルとして石英基板上に形成した BiVO₄の薄膜を用いた。大気中およびメタノール中で過渡吸収の測定を行った。

【結果と考察】 大気中およびメタノール中で測定した BiVO₄の過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。560~700 nm の領域にブロードなスペクトルが観測された。このブロードな過渡吸収は 70±10 ps および 2.1±0.2 ns という二つの時定数で減衰した。680~700 nm(以下、長波長領域と呼ぶ)と 620~640 nm(以下、短波長領域と呼ぶ)における -2 ps ~340 ps における過渡吸収の時間変化(最大値で規格化したもの)をそれぞれ図 2(A)と図 2(B)に示す。過渡吸収の時間変化には 40 ps までに立ち上がる成分が存在し、その寄与は短波長領域においては長波長領域に比べて大きく、この傾向は大気中でもメタノール中でも観測された。

メタノールは正孔捕捉剤としてはたらくため、観測された過渡吸収が正孔由来であればメタノール中での減衰速度は大気中より速くなると考えられる。しかし図 2 の過渡吸収の減衰挙動に大気中とメタノール中で大きな違いが見られなかったことから図 1 の過渡吸収は主に電子に起因していると考えられる。

波長による過渡吸収の立ち上がり速度の違いは励起光で生成した電荷がトラップされる過程を反映していると考えられる。電子による吸収は伝導帯の自由電子とトラップサイトにトラップされた電子に分けて考えることができ、励起光により生成した自由電子

がトラップされるに従ってトラップされた電子の過渡吸収が立ち上がると考えられる。長波長領域と比較して遅い立ち上がり成分の寄与が大きい短波長領域では、トラップされた電子による吸収の寄与が大きいと考えられる。これらのことから、光生成した電子は約 40 ps でトラップサイトにトラップされると考えられる。なお BiVO₄ と同じ酸化物半導体の光触媒 TiO₂ の過渡吸収測定によると TiO₂ における電子のトラップは 1 ps 以内に起こると考えられており[2]、今回観測された約 40 ps での電子のトラップは BiVO₄ に特有の現象である。

【参考文献】

- [1] Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, and A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17536 (2009)
 [2] Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, and A. Furube, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11741 (2009)

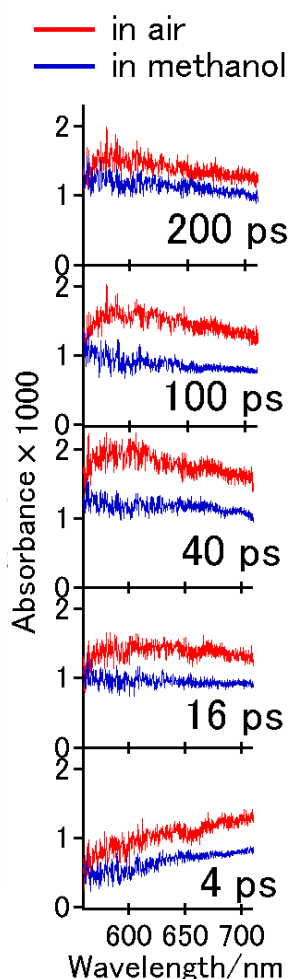


図 1 赤は大気中、青はメタノール中の BiVO₄ の過渡吸収スペクトル。両条件下での測定においてサンプルの実効的な厚みが異なるため、縦軸の絶対値は比較できない。

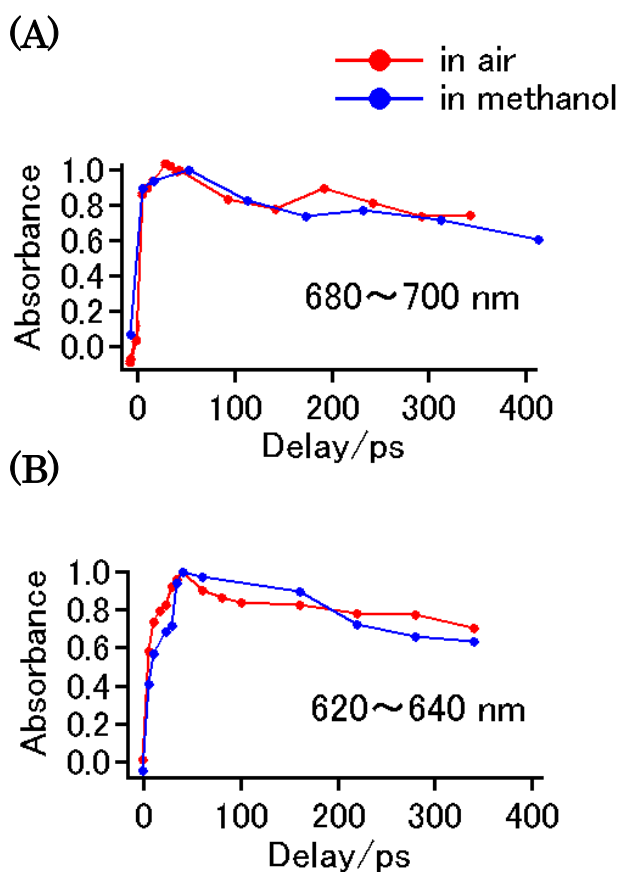


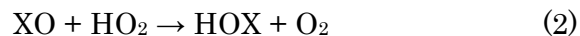
図 2 (A)680~700 nm、(B)620~640 nm で平均した過渡吸収(最大値で規格化)の時間変化。赤は大気中、青はメタノール中での結果である。

PR0747

気液界面におけるオゾンとヨウ素イオンの不均一反応の研究

(東大院・工1、東大院・新領域²) ○坂本 陽介¹、戸野倉 賢一²

【序】塩素によるオゾンホール生成メカニズムに代表されるように、ハロゲン化学種は反応性が高く、地球大気化学に大きな影響を持つことが報告されてきた。特に近年、長光路差分吸収分光法 (DOAS法) などの高感度観測装置の発達により対流圏におけるハロゲンの大気化学への影響が大きいことが示されてきた。一例としてReadらが報告した熱帯海洋境界層上での数pptレベルの酸化ハロゲンラジカル (BrO, IO) の存在が挙げられる^[1]。上記濃度のハロゲンの存在はオゾン消失速度を触媒サイクル的に速める事が知られている。



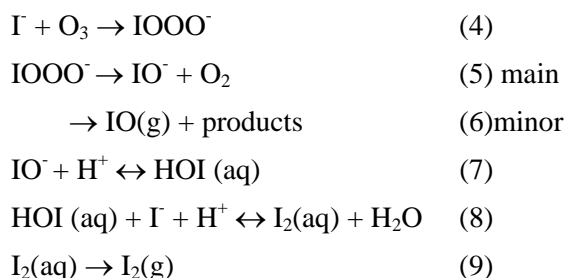
観測された濃度条件において、ハロゲンを考慮に入れない場合、12%のオゾン濃度の過大評価に繋がると報告されている。また、規模が地表の約7割を占める海洋上で起こっている可能性が示唆されている。

このように対流圏でのハロゲン化学の重要性が判明してきたが、海洋境界層でのハロゲンの生成メカニズムにはいまだ未知の部分が多い。Mahajanらは熱帯大西洋上の大気化学モデルシミュレーションを行い、その結果従来考えられているヨウ素の放出源のみでは観測値の30%程度しか再現できないことを報告した^[2]。したがって、海洋境界層上でのヨウ素の未知の生成メカニズムの解明は大気化学において注目を集めている分野の一つであると言える。海水中でのヨウ素の濃度は非常に小さくその不均一反応はこれまで生成源として考慮に入れられてこなかった。しかし、海塩エアロゾル中では濃縮されているという報告^[3]や、ヨウ素イオンの界面への偏析効果の報告^[4]などを考慮に入れた場合、不均一反応を介したヨウ素の放出が未知のヨウ素生成源である可能性が示唆される。筆者らのグループはオゾンと海水中もしくは海塩エアロゾルに含まれるヨウ素イオンとの不均一反応でヨウ素化学種が放出されるメカニズムが存在することを報告した^[5]。以上より、ヨウ素の不均一反応を介した気相への放出についての研究が望まれていると言える。本研究では、質量分析器を用いた不均一反応を通じて気相へ放出されるヨウ素化合物の測定、及び反応機構の解明を目的とした。

【実験方法】ヨウ化ナトリウム溶液を入れた反応室内に試料ガスを導入し、反応生成物を界面近傍で質量分析器に導入し測定を行った(Fig.1)。オゾンは無声放電により生成した。試料のイオン化には電子衝撃イオン化法を用いた。反応室の条件は室温、90 Torr で行った。

【結果および考察】Fig.2 にオゾンとヨウ素イオン溶液の不均一反応の測定結果を示す。ヨウ素の放

出と同時に HOI の放出が確認された。オゾンとヨウ素イオン溶液の不均一反応の経路として以下が提案されている。



溶液内での反応(8)の平行定数は $K_{\text{hydro.}} = 4.3 \times 10^{-13} \text{ M}^2$ と報告されており、本実験条件を適応すると平衡状態において $[\text{HOI}]/[\text{I}_2] = 0.002$ となる。^[6]また、HOI及び I_2 のヘンリー定数はそれぞれ450及び3 M/atmと報告されている^[7]。両者を加味すると、気相へのHOIの放出は I_2 に比べ非常に小さいと予想される。しかしながら、Fig.2 において I_2^+ と HOI^+ の信号強度は同程度であり、予想とは異なる結果となった。オゾンとヨウ素イオン不均一反応の先行研究では溶液反応系では熱エネルギー的に不利な反応(6)を通じたIOラジカルの気相への放出が観測されており、界面不均一反応場特有の挙動が報告されている。本研究で観測されたHOIの放出もまた界面不均一反応場特有の挙動である可能性が示唆される。発表ではHOIの実験条件の変化による挙動に着目して議論を行う。

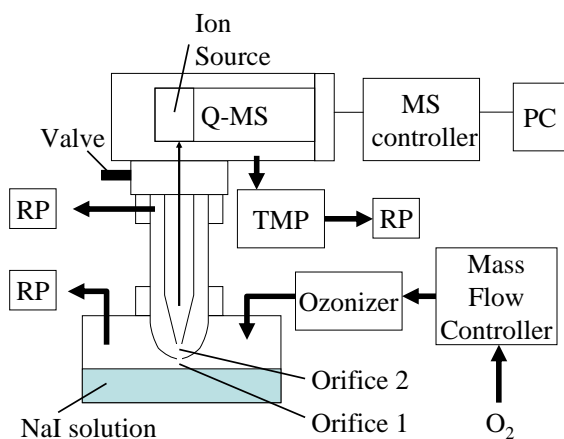


Fig.1 Schematic of experimental setup

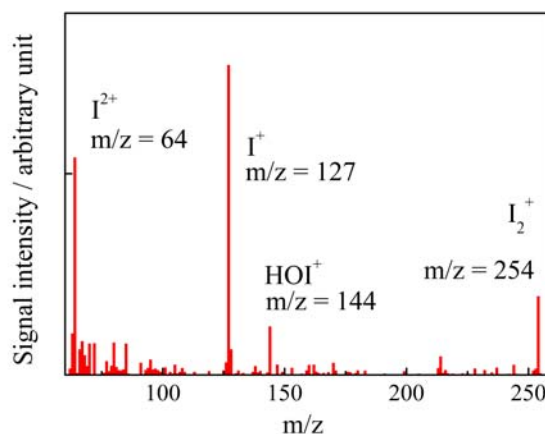


Fig. 2 Mass spectra in the $\text{I}^- + \text{O}_3$ reaction system

参考文献

- [1] Read et al. *Nature*, **453**, 1232, 2008
- [2] Mahajan et al. *Atmos. Chem. Phys.* **10** 4611, 2010
- [3] Baker, *Geophys. Res. Lett.* **31**, L23S02, 2004
- [4] Jungwirth and Tobis, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10468, 2001
- [5] Sakamoto et al. *J. Phys. Chem. A* **113** 7707, 2009
- [6] Eigen et al. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1355, 1962
- [7] Vogt et al. *J. Atmos. Chem.* **32**, 375, 1999

構造規制電極界面での酸素還元反応機構の検討

(北大院理)○田邊 昌大,池田 勝佳,村越 敬

【緒言】

燃料電池はエネルギー変換効率に優れており、クリーンエネルギー源として注目されている。しかし、燃料電池の電極反応である酸素還元反応は過電圧が大きくエネルギーロスが大きいため、高い触媒活性を持つ電極触媒の設計が求められている。触媒活性は電極の表面電子状態と関係しており、電極の面方位によって活性が異なることが知られている。また、電極の表面修飾による高活性化も検討されている。例えば単結晶金属電極上に異種金属層をモノレイヤー程度析出させた構造規制電極で高い活性が発現することが報告されている。

電極触媒の活性評価において電荷移動速度を定量的に議論するために、しばしば回転電極法が用いられる。しかし、回転電極法で単結晶金属電極等の構造規制電極を測定するのは技術的に難しく、ほとんど検討されていない。

本研究では、電極触媒の表面電子状態と酸素還元触媒活性の関係性を調べるために、金・白金・パラジウムの単結晶電極、およびその表面に異種金属原子層をモノレイヤー析出させたモデル電極を用いて、メニスカス回転電極法による電気化学測定を行った。さらに単結晶表面で利用可能なギャップモード増強ラマン法を用いて、これらのモデル電極表面に吸着した分子の構造観察も試みた。

【実験】

・ サンプル作製

金・白金・パラジウムの単結晶ビーズを Cavalier 法により作製し、(111)または(100)で切り出して電極とした。異種金属原子層の修飾は、アンダーポテンシャル析出法(UPD)により銅の原子層を一層析出させた後、白金イオンやパラジウムイオンと置換することにより行った。

・ 回転電極測定

各電極の構造規制表面のみを選択的に測定するために、メニスカス配置での回転電極測定を行い、0.1 M KOH 水溶液中にて酸素還元反応活性を検討した。

・ ラマン測定

電極表面にプローブ分子として 4-chlorophenylisocyanide(CPI)を吸着させるため、10 mM CPI/ジクロロメタン溶液に電極を浸漬させ、自己組織化単分子層(SAM)を構築した。さらに CPI 分子膜上に金ナノ粒子を吸着させて、単結晶表面での増強ラマン測定に必要な金属ナノギャップ構造を得た。ラマン測定の励起光には 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。

【結果および考察】

金(111)電極上に銅をUPDにより析出させた後、白金イオンと置換することにより白金原子層を構築した(図1)。図2は銅のUPD過程におけるサイクリックボルタモグラム(CV)である。 $+0.25\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) の酸化・還元ピークは Cu^{2+} イオンと SO_4^{2-} イオンの共吸着・脱離であり、 $+0.1\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) 付近のピークは Cu^{2+} イオンと SO_4^{2-} イオン交換反応に由来する。この結果を元にUPD電位を $+0.052\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)とした。構築した白金層の評価は硫酸水溶液中でのCVを比較することで行った。図3に示すように白金層構築前は金(111)に特徴的なCVであるのに対して、白金層構築後は $+0.6\text{ V}$ から $+0.2\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)に白金表面の酸素の脱離に由来するブロードなピークと 0 V から -0.2 V (vs. Ag/AgCl)に水素UPDに相当するピークが観測された。

図4に白金層修飾前後の金(111)電極について回転電極法で比較した酸素還元反応の電流-電位曲線を示す。金(111)電極では負の電位掃引に対して還元電流が緩やかに増加し続け、拡散限界電流には到達しなかった。一方、白金原子層で修飾した電極では金(111)電極と比較すると、還元電流が -0.2 V (vs. RHE)付近から急激に増加し、 -0.4 V (vs. RHE)付近で拡散限界電流に到達した。この結果より、単結晶電極表面を白金原子層で修飾することにより、酸素還元活性が大きく変化することが示された。

当日は他の面方位やパラジウム原子層で修飾した電極の回転電極測定とラマン測定の結果についても報告する予定である。

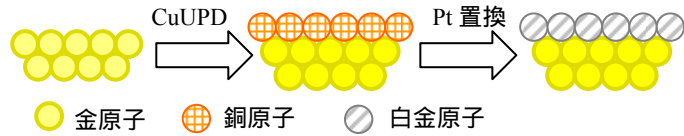


図1.白金原子層構築モデル。

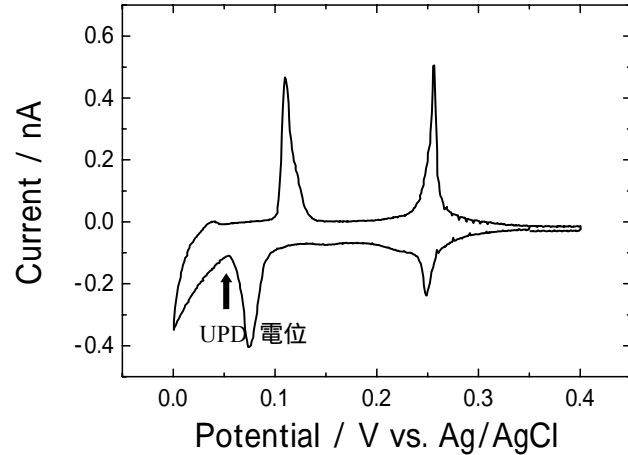


図2. $1\text{ mM CuSO}_4 + 100\text{ mM H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の金(111)電極における電流-電位曲線.掃引速度 1 mV/s .

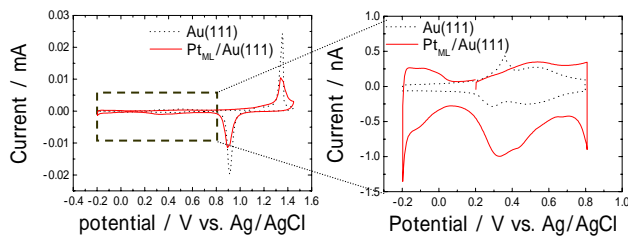


図3. $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中での電流-電位曲線.

点線:金(111),実線:白金層を構築した金(111)電極.

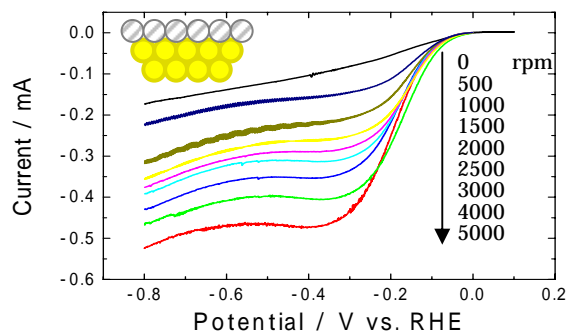
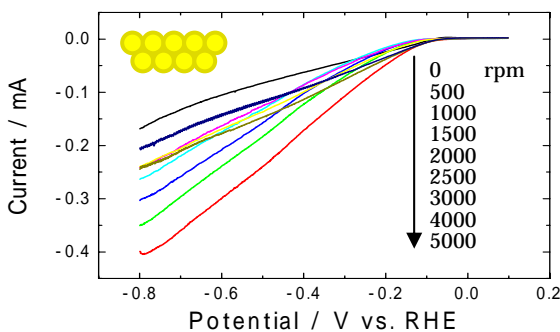


図4.酸素飽和 0.1 M KOH 水溶液中での電流-電位曲線.左:金(111),右:白金モノレイヤー層を構築した金(111)電極.

金ナノ粒子プラズモン共鳴吸収による光過熱を用いた 高分子薄膜のサブ波長ナノホール加工

(北大院総化¹, 京都工繊大², JST さきがけ³)

○村岡景太¹, 東海林竜也¹, 山田和志², 喜多村 昇¹, 坪井泰之^{1, 3}

【緒言】

近年、半導体ウエハ精密加工、さらには電子・光デバイスの微細加工といったマイクロ・ナノスケールにおける固体材料のレーザー加工が大きな注目を集めている。レーザーの空間分解能を向上させることで、更なる微細加工が可能となり、より高密度な記録装置などへの応用が期待されるため、様々な方法によって研究が進められている。しかし、この際光の回折限界の制約によって加工の空間分解能が制限されてしまう点がクリアすべき課題の一つである。

我々は最近、光の回折限界を超える加工の方法論として、より簡便な手法で直径 100 nm 以下のナノホールを形成することに成功した^[1]。この手法は高分子薄膜に埋め込んだ球形金ナノ粒子が、波長 532 nm ナノ秒パルス光照射によりプラズモン共鳴励起を経て光過熱状態になり、爆発的蒸発を起こすことを利用している (**Fig.1**)。本研究ではナノホールの密度、大きさや形状、位置選択的な加工の制御方法の確立、さらにはメカニズムの解明を目指した。

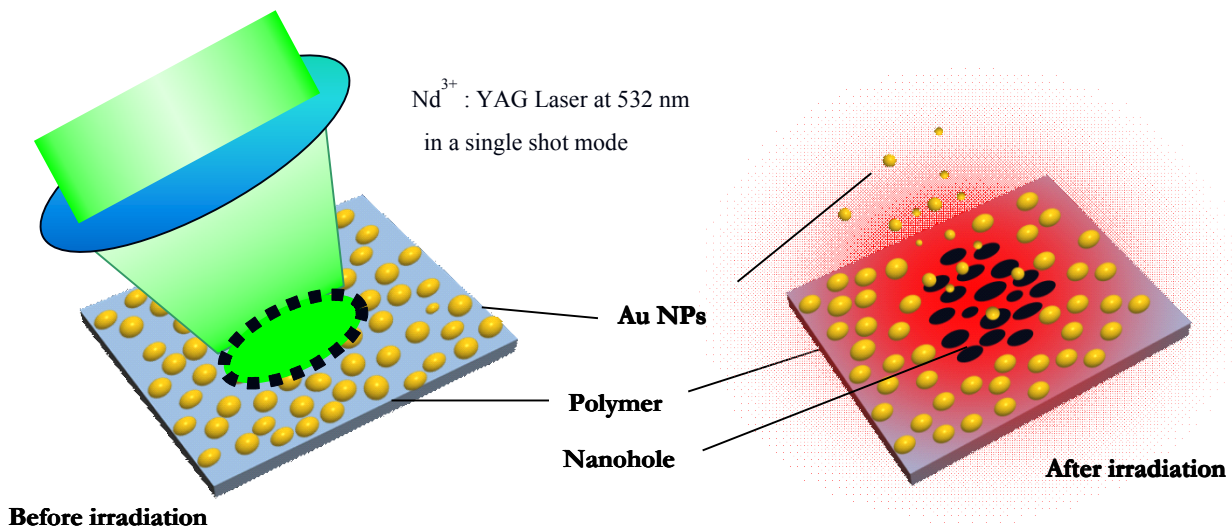


Fig.1 Schematic illustration of the concept of the present technique

【実験】

3-アミノプロピルトリエトキシシランの自己組織化膜 (SAM) を使い、金ナノ粒子 ($d \sim 30$ nm) をスライドガラス上に化学固定した^[2]。金ナノ粒子の固定密度は、金ナノコロイド水溶液の浸漬時間、濃度を変化させることにより制御可能であった。その後、この基板にポリメタクリル酸メチル薄膜 (膜厚 ~ 20 nm) をスピコートし、532 nm ナノ秒パルスレーザー光をシングルショットで照射した後、薄膜の表面形態を原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて解析した。

【結果・考察】

Fig. 2 (a) はレーザー照射前の試料基板のAFM像であり、金ナノ粒子が凝集することなく固定されたのが確認できる。この基板に対して、レーザー強度 400 mJ/cm^2 で照射を行ったところ、**Fig. 3 (a)** のような直径 100 nm 以下のナノホールからなる多孔質膜を作製できた。この多孔質膜のナノホールの密度は $100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ であった。さらに、同基板に対し、レーザー強度 600 mJ/cm^2 で照射を行った場合、**Fig. 4** に示したように $120 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ という高密度にナノホールを有する高分子薄膜を得ることができた。このことからレーザー強度を変化させることで、ナノホール密度の制御が可能であることがわかった。また、ナノホールの深さはレーザー強度を変えた場合も一定であり、**Fig. 3 (b)** のように高分子薄膜の膜厚 (20 nm) と一致し、薄膜を貫通していることがわかった。一方、興味深いことに形成されたナノホールの平均直径はレーザー強度の増加に伴い、 150 nm から 50 nm へと小さくなることがわかった(**Fig. 4**)。この時、ナノホールの直径は金ナノ粒子よりも大きい。これは金ナノ粒子が光過熱によって爆発的蒸発する際の熱拡散の寄与と考えられる。実験から得られたナノホールの直径はPMMAにおける熱拡散帳 $L = (k\tau)^{1/2}$ を考慮するとよく説明できた。さらに本発表では大きさだけでなく、応用としてナノホールの形状・位置制御についても検討した。

【謝辞】

本研究の一部は文科省・科研費「特定領域研究“光-分子強結合反応場の創成” (470) の助成の下に行なわれました。

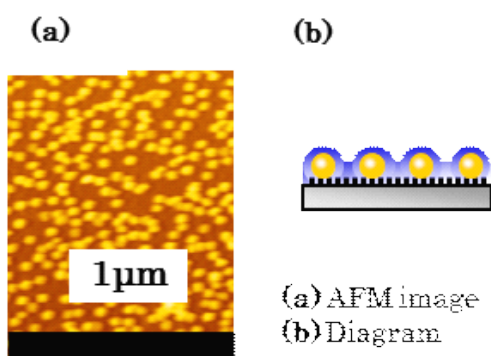


Fig. 2 A substrate before irradiation

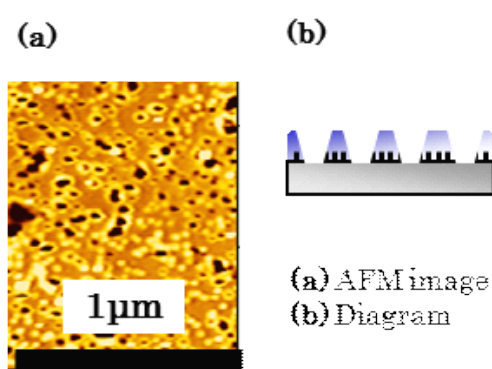


Fig. 3 A substrate after irradiation
 532 nm YAG Singleshot (400 mJ/cm^2)

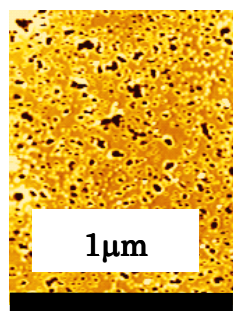


Fig. 4 A substrate after irradiation
 532 nm YAG Singleshot (600 mJ/cm^2)

[1]. K Yamada, T Itoh, and Y Tsuboi, Appl. Phys. Express (2008) 087001

[2]. Y Tsuboi., R Shimizu., T Shoji., N. Kitamura. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), pp 12623–12627

4P058

固体薄膜中におけるペリレンジイミド誘導体-シクロデキストリン錯体の電荷移動ダイナミクス

(静大院理¹, 静大理²) ○高橋 良弥¹, 福井 洋樹¹, 三井正明²

【序】 蛍光ブリンキングは 1 分子が蛍光を発する状態 (On 状態) とまったく発しない状態 (Off 状態) とをランダムに行き来する現象であり, ブリンキングにおける On 状態の持続時間 (On-time, t_{on}) および Off 状態の持続時間 (Off-time, t_{off}) の統計分布を解析することで, ブリンキングの原因となっている反応過程に関する速度論的情報を得ることができる。これまでに高分子薄膜中におけるペリレンジイミド (PDI) 誘導体の蛍光ブリンキングに関する研究が数多く行われ, ブリンキングの原因が PDI 誘導体と高分子マトリクスのトラップサイト間の電荷移動であることが報告されている[1,2]。最近我々は分子包接現象を示す代表的な化合物であるシクロデキストリン (CD) の固体薄膜中においても, PDI 誘導体が顕著な蛍光ブリンキングを示すことを見出した[3]。本研究ではそのブリンキング挙動の詳細な解析を行い, ブリンキングの原因となっている反応過程について考察を行った。

【実験】 水溶液中において γ CD と 1:2 包接錯体を形成する PDI 誘導体 (DMP-PDI 図 1 参照) を蛍光色素として用い, DMP-PDI を極希薄 (~ 0.2 分子/ μm^2) に分散させた γ CD 薄膜 (膜厚 約 200 nm) 基板をスピコート法により作製し, さらにその基板を 100°C の減圧条件下で 90 分間加熱処理することで試料基板とした。SMFS 測定には自作したレーザー走査顕微蛍光分光装置を用い, 励起光に 488 nm アルゴンイオンレーザーを用いた。SMFS 装置に試料基板を設置し, 試料基板の蛍光イメージを取得後, 任意の DMP-PDI 1 分子に励起光を照射し続け, 蛍光スペクトルと蛍光強度の時間変化を並列測定した。

【結果と考察】 γ CD 固体薄膜中における DMP-PDI の蛍光強度の時間変化の一例を図 1 に示す。観測したほとんどすべての 1 分子においてブリンキングが観測され, 10 ミリ秒から数 10 秒にわたる幅広い Off-time が観測された。そこで 43 個の DMP-PDI 1 分子について蛍光ブリンキング挙動の解析を行い, Off-time (t_{off}) の確率密度 $P(t_{off})$ の分布を求めた (図 2)。

その結果, 不均一系における非指数関数的振る舞いを記述するのによく用いられる伸縮型指数関数 ($P(t_{off}) \propto \exp[-(t_{off}/\tau_{off})^n]$, $\tau_{off} = 23$ ms, $n = 0.37$) でよく再現される分布が得られた。また, 図 2 の確率密度分布を構成する個々の分子の $P(t_{off})$ は, 伸縮型指数関数あるいは単一指数関数に従う分布を示し, τ_{off} には 20~1,000 ms, n には 0.3~1.0 の幅広い分布が確認された。この結果は Off 状態から基底状態に戻る反応過程において静的・動的な構造不均一性による影響があり, 反応速度が時間とともに揺らいでいることを示唆している。

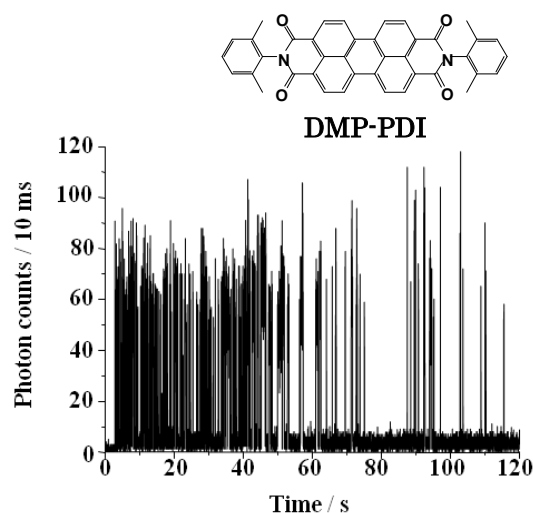


図 1. DMP-PDI 1 分子の蛍光強度の時間変化

過去の報告から高分子薄膜中における DMP-PDI 類似分子の励起三重項状態の寿命は数百 μs オーダーであり[4], 今回, γCD 薄膜中で頻りに観測された秒オーダーの長い Off-time を説明することはできない。よって, この系の Off 状態は励起三重項状態ではあり得ない。また, PDI 誘導体と高分子マトリクスとの間の電荷移動の場合には $P(t_{\text{off}})$ はべき乗則分布 ($P(t_{\text{off}}) \propto t_{\text{off}}^{-m}$) となることが示されており [1,2], 電荷再結合によって基底状態に戻る反応速度に極めて大きな不均一性があることが明らかにされている[1]。高分子薄膜中の結果とは異なり, γCD 薄膜中の $P(t_{\text{off}})$ が伸縮型指数関数分布を示したということは, Off 状態から DMP-PDI の基底状態に戻る反応において DMP-PDI と反応相手との距離が比較的狭い範囲に制限されていることを意味しており, この反応が近距離で起こっていることを示唆している。DMP-PDI の類似分子の S_0-S_1 吸収と T_1-T_n 吸収はまったく同じエネルギー領域にあるため[2], 高い光子密度による光励起の条件では項間交差が起こると高い確率で T_1-T_n 吸収が起こって高励起三重項状態が形成する。高分子薄膜中ではこの高励起三重項状態を経由して電荷移動反応が起こっていると考えられている[2]。 γCD 薄膜中においてもブリンキングの頻度および On-time に強い励起光強度依存性が確認されたため, T_1-T_n 吸収を経由して反応が起こっていると推測される。よって, 現時点ではこの系のブリンキングの原因となっている反応過程として次の2つの可能性が考えられる。

- 1) 高分子薄膜中と同様, DMP-PDI が γCD マトリクス中に存在する何らかのトラップサイトあるいは γCD 自身と電荷移動反応が起こしている。
- 2) 固体状態にあるベンゾフェノンやキサントンの γCD 包接錯体では, $^3(n-\pi^*)$ 状態において γCD からの水素引き抜き反応が起こることが知られている[5]。DMP-PDI も分子内にカルボニル基を有し, 高励起三重項状態に $n-\pi^*$ 状態が存在していると考えられる。この高励起 $^3(n-\pi^*)$ 状態を経由して近接する γCD から水素引き抜き反応を起こしている。

今後, Off 状態で生成している過渡種を ESR 測定によって同定し, γCD 薄膜中における蛍光ブリンキングの原因を明確にし, 包接錯体の反応ダイナミクスにおける錯体の構造揺らぎの影響について詳細に検討していく予定である。

【参考文献】

- [1] J. P. Hoogenboom, J. Hernando, E.M.H.P. van Dijk, N.F. van Hulst, *ChemPhysChem* 6, 823 (2007).
- [2] M. Haase, C.G. Hübner, F. Nolde, K. Müllen, T. Basché, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 1776 (2011).
- [3] R. Takahashi, H. Fukui, M. Mitsui: 27th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics Book of Abstracts, 1P1 (2011).
- [4] M. Haase C.G. Hübner, E. Reuther, A. Herrmann, K. Mullen, T. Basché, *J. Phys. Chem. B* 108, 10445 (2004).
- [5] M. Barra and J. C. Scaiano, *Photochemistry and Photobiology* 62, 60 (1995).

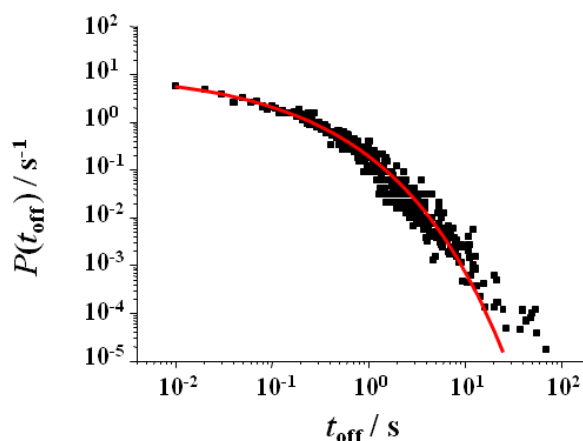


図2. Off-time 確率密度分布 (43分子のデータの合算)

温度可変マルチタスク単一分子蛍光分光装置の開発

(静大理¹, 静大院理²) ○三井正明¹, 福井洋樹², 河野祐也², 高橋良弥²

【序】 単一分子蛍光分光 (SMFS) 法は, 従来の集団平均測定では捉えられない1個1個の分子の挙動をサブナノ秒から秒オーダーに至る幅広い時間スケールで観測することができる。そのキネティクスには, 分子自身あるいはその局所周辺環境 (マトリクス) の構造不均一性や構造揺らぎの影響が明確に反映されるため, SMFS 法は不均一性が高く複雑な系の分子科学の解明に有効である。このような静的・動的不均一性を明らかにできる SMFS 法において測定試料の温度制御を行うことは, マトリクスの状態 (phase) の制御や反応ダイナミクスに対する揺らぎの効果の解明などの点から重要である。しかし, これまでの SMFS 研究では室温あるいは極低温条件下のみで測定が行われることがほとんどで, 1分子挙動の温度依存性を明らかにした報告例は未だ少ない [1-4]。そこで本研究では, 簡便に試料基板の温度制御ができる試料基板ホルダーを作製し, それを自作のレーザー走査型顕微蛍光分光装置と組み合わせた温度可変マルチタスク SMFS 装置を新たに開発したので報告する。

【装置開発と測定例】 レーザー走査型顕微蛍光分光装置: 励起光源には 441 nm ピコ秒ダイオードレーザー (パルス幅 70 ps, 繰り返し 10 MHz) を用いており, 直線偏光あるいは円偏光で無限補正油浸対物レンズ (100×, NA = 1.4) に入射し, 回折限界 (スポット径 ca.200 nm) まで集光して試料に照射する。試料からの蛍光は同一の対物レンズで捕集し, フィルター等を透過させ最終的に液体窒素冷却 CCD 分光器と 2 台の単一光子検出器 (APD) で検出するシステムとした。レーザースポットの 2 次元走査と APD による光子積算を同期させるプログラムを自作し, 基板上的任意の範囲の蛍光イメージを取得できるようにした。さらにイメージ取得後, レーザースポットを ±1 nm 程度の位置再現性で任意の 1 分子の位置に固定し, レーザー光を照射し続けることで 1 分子の蛍光強度, 蛍光寿命, 蛍光スペクトルの時間変化の並列測定や蛍光偏光変調測定, 光子相関測定, 光子コインシデンス測定といったマル

チタスク計測を行えるシステムを構築した。この装置を用いて 1 分子計測を行った例として, Zeonex 高分子薄膜中に分散された 9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン (BPEA) の結果を模式的にまとめたものを図 1 に示した。

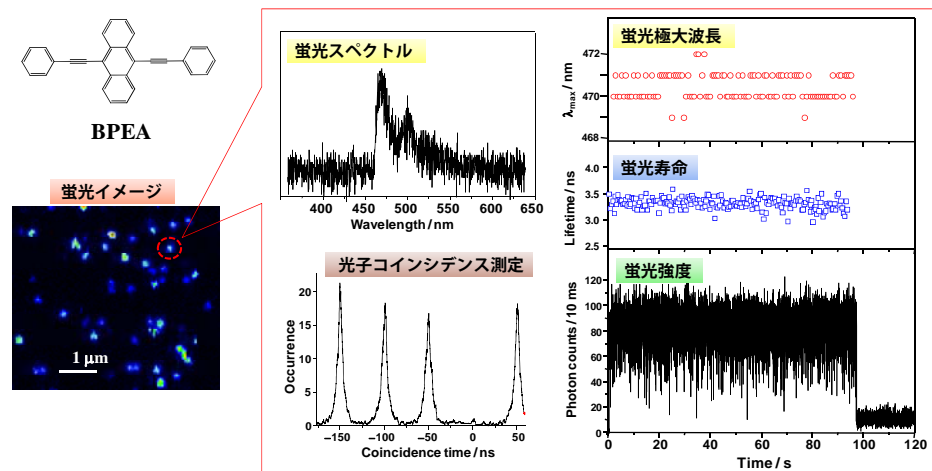


図 1. 自作したレーザー走査型顕微蛍光分光装置による Zeonex 高分子薄膜中の BPEA 1 分子のマルチタスク SMFS 計測の例

温度可変試料基板ホルダー: 開発した温度可変試料基板ホルダーの概略を図 2a に示す[5]。試料基板ホルダー内部は排気することができ、またホルダー下面から銅パイプを挿入することでホルダー内部に雰囲気ガスや温度制御用ガスを導入できる。ホルダー上面の O-リング上に試料基板であるカバーガラスあるいはカバーガラスセルを設置し、大気側から油浸対物レンズによって集光した励起光を真空側にある試料面上に照射する。ホルダー内部の排気にはロータリーポンプとメカニカルブースターポンプを組み合わせた排気系（排気速度 1,000 L/min）を用いた。ホルダー内部を排気すると大気圧との差圧によって基板は O-リングに強く押しつけられ固定される。このときのカバーガラスの変形を抑制するため、O-リング溝よりも内側の部分とカバーガラスの間にスペーサーを設置した。本システムでは、液体窒素によって冷却あるいはヒーターによって加熱された高純度アルゴンガスを、流量調整しながら試料基板に吹き付けることで基板温度を制御するという方式を採用した。カバーガラスに対物レンズを作動距離まで近づけた SMFS 測定時の状態とし、冷却アルゴンガスの流量を次第に増加させた。このとき基板温度はホルダー内圧の上昇にもなってほぼ線形に低下し、ホルダー内圧 25 Pa で基板温度が -40°C まで低下することを確認した。

この基板ホルダーを利用した測定例として、ペリレンジイミド誘導体 (DMP-PDI, 図 2b) と γ -シクロデキストリン (γ CD) の包接錯体に対する予備的な SMFS 測定の結果を図 2c-f に示す。室温 (20°C) における蛍光イメージ (図 2c) には、DMP-PDI/ γ CD 錯体が水溶液中を拡散していることを示す位置再現性のない輝線が観測された。そこでこの試料を -12°C まで冷却し、水溶液を凍らせて測定した蛍光イメージが図 2d である。錯体の拡散が抑制されたため、円形状の輝点が再現性よく同じ位置に観測された。これにより錯体 1 分子に励起光を照射し続けることが可能になり、図 2e, f に示すように氷中の錯体 1 分子の蛍光スペクトルや蛍光強度の時間変化を計測することに初めて成功した。DMP-PDI/ γ CD 錯体 1 分子の蛍光スペクトル (図 2e 下段) は、氷中のアンサンブル測定 (図 2 上段) から得たものと比較的よく一致しており、また蛍光強度の時間変化

(図 2f) では、ブリンキング現象が観測された。このブリンキング挙動を解析すれば、包接錯体の反応ダイナミクスに対する構造揺らぎの効果を明らかにできるものと期待される。

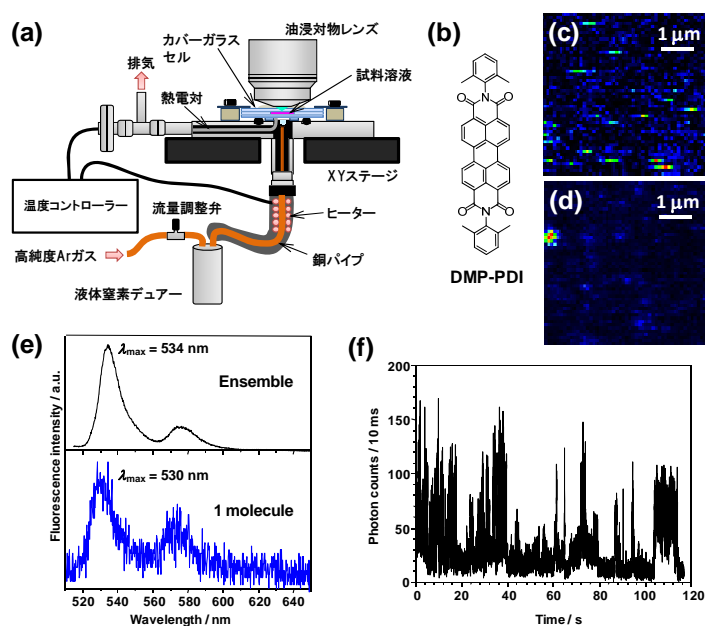


図 2. (a) 温度可変試料基板ホルダーの概略, (b) DMP-PDI の構造, (c) 20°C および (d) -12°C で測定した蛍光イメージ, (e) 氷中における DMP-PDI/ γ CD 錯体のアンサンブルおよび 1 分子の蛍光スペクトル, (f) 氷中における DMP-PDI/ γ CD 錯体の蛍光強度の時間変化の一例

【参考文献】[1] R. Zondervan, F. Kuzler, G. C. G. Berkhout, M. Orrit, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **104**, 12628 (2007). [2] H. Oikawa, S. Fujiyoshi, T. Dewa, M. Nango, M. Matsushita, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4580 (2008). [3] D. Sluss, C. Bingham, M. Burr, E. D. Bott, E. A. Riley, P. J. Reid, *J. Mater. Chem.* **19**, 7561 (2009). [4] J. R. Siekierzycka, C. Hippus, F. Würthner, R. M. Williams, and A. M. Brouwer, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1240 (2010). [5] 三井正明 他, 分光研究 **60**(4), (2011).

4P060

オゾンと臭化物イオンとの気相-液相不均一反応による臭素分子の生成

(北大院・地球環境) ○廣川 淳

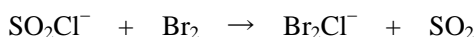
【序】

大気微量成分と液体粒子（エアロゾル）中の成分との間の不均一反応は、大気中の化学過程で重要な役割を果たしていると考えられるが、気相-液相界面を通じた物質移動（適応）過程、それぞれの相での拡散過程、液相内部（バルク）での反応過程など様々な素過程が複雑に関与しているため、その理解は充分でない。さらに、臭化物イオン、ヨウ化物イオンを含む水溶液の関与する不均一反応では、液相表面におけるイオンの微視的な濃度分布に由来して、液相内部とは異なる反応機構で界面反応が起こることが理論的、実験的研究から示唆されている。

本研究では、気体オゾンと臭化ナトリウム水溶液との不均一反応により生成する臭素分子の生成速度を実験的に測定し、その pH、臭化物イオン濃度依存性などから、液相内部および界面での反応それぞれが、臭素分子生成速度に及ぼす寄与を調べることを目的とした。

【実験】

実験は濡れ壁型の流通反応管を用いて行った。反応管は鉛直方向に固定した内径 20 mm のパイレックスガラス製の円筒管からなり、その内壁に反応液体である臭化ナトリウム水溶液を一定流量で上方から下方に向けて流した。反応気体であるオゾンは、合成空気に低圧水銀ランプからの波長 185 nm の紫外線を照射して生成したのち、反応管と同軸に配置した可動式の細管を通して、反応管上方より導入した。この細管を上下方向に移動させることにより、反応気体と反応液体との接触時間すなわち反応時間を変化させた。反応管を出た気体の一部を、可視・紫外分光光度計へ導入し、オゾン濃度を測定した。また、別の一部を化学イオン化質量分析計（CIMS）へ導入し、反応生成物である臭素分子の濃度を測定した。CIMS では、以下の反応



により、臭素分子を Br_2Cl^- に変換し、四重極質量分析計で選別・検出した。

【結果・考察】

反応時間に対するオゾン濃度および臭素分子濃度の変化を調べたところ、オゾン濃度は反応距離に対して変化せず一定であったのに対して、臭素分子濃度は反応距離に対して一次で増加した。オゾン濃度が反応時間に依存しなかったことは、オゾンの臭化ナトリウム水溶液への取り込みが非常に小さいためであると考えられる。また、臭素分子濃度が反応時間に対して一次で増加することは、以下のように臭素分子の生成速度がオゾン濃度に一次で依存すると考えることにより説明される。

$$\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k_{\text{het}}[\text{O}_3]$$

ここで、 k_{het} はオゾンの不均一反応に伴う一次反応速度定数である。今の場合、オゾン濃度は時間に対して依存しないので、 $[\text{O}_3] = [\text{O}_3]_0$ （一定）として上式を積分して、

$$[\text{Br}_2] = k_{\text{het}} [\text{O}_3]_0 t$$

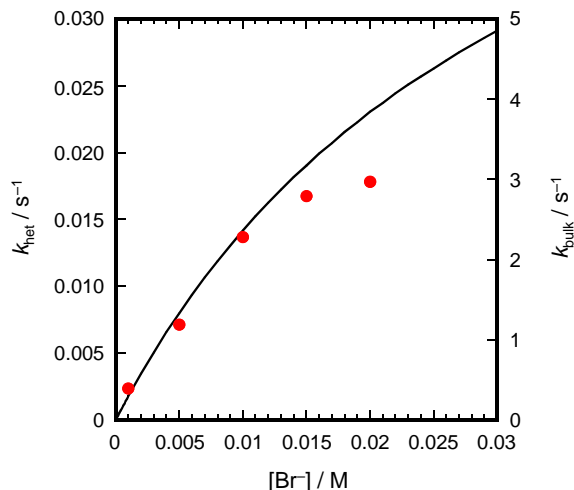


図 1 実験により得られた不均一反応速度定数 k_{het} (赤丸) および理論的に導いた液相反応速度定数 k_{bulk} (黒線) の Br^- 濃度依存性

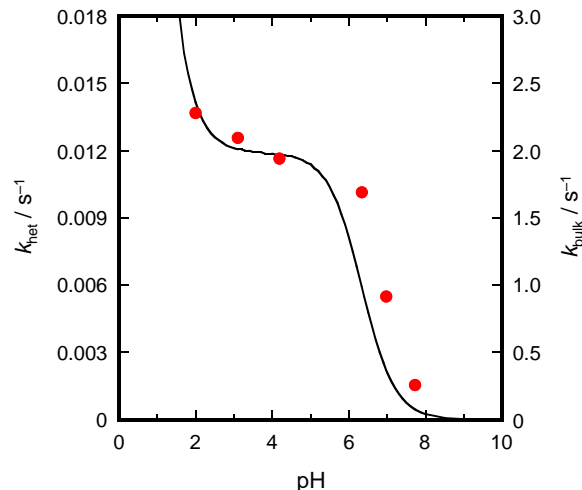
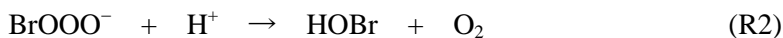
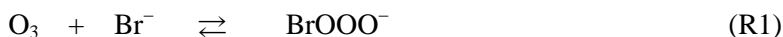


図 2 実験により得られた不均一反応速度定数 k_{het} (赤丸) および理論的に導いた液相反応速度定数 k_{bulk} (黒線) の pH 依存性

が得られ、臭素分子濃度は反応時間に対して一次で依存する。したがって、生成する臭素分子の濃度を反応時間に対してプロットし、得られた傾きをオゾンの初期濃度 $[\text{O}_3]_0$ で割ることにより、 k_{het} を求めることができる。

図 1 はこのようにして求めた k_{het} を、臭化ナトリウム水溶液中の臭化物イオン濃度に対してプロットしたものである。 k_{het} は臭化物イオン濃度とともに増加することがわかる。また、図 2 は、 k_{het} を、臭化ナトリウム水溶液の pH に対してプロットしたものである。液が酸性になるとともに k_{het} は急激に増加し、その後も酸性度が增加するほど大きい値となることがわかる。これらの傾向は、気相から液相に取り込まれたオゾンが液相内部で Br^- と反応を起こすと考えることにより定性的には説明できる。オゾンと Br^- は以下のような反応を起こして臭素分子を生成することがこれまで報告されている。



ただし、これらの化学種はすべて液相内のものである。上記の反応において、 BrOOO^- が定常状態にあり、反応 R4 および R5 が常に平衡状態にあると仮定して、液相における臭素分子の生成速度を理論的に求めた。このようにして求めた液相における臭素分子生成の一次速度定数 k_{bulk} を図 1 および図 2 に黒の実線で示す。図からわかるように、実験で得られた k_{het} の挙動は、液相内部での臭素分子生成速度と大まかに一致した。しかし、高い Br^- 濃度における反応速度の増加傾向および中性から弱酸性における反応速度の立ち上がりに若干の違いが見られた。これらが界面における反応過程に関係したものか、あるいは実験誤差の範囲で説明できるのか、今後さらに詳しく検討していく予定である。