

電荷移動型有機導電体における電子コヒーレンスを利用した物性制御

(東工大理工¹, さきがけ/JST², CREST/JST³, 名城大農⁴, 京大低物セ⁵)

恩田健^{1,2}, 松原圭考¹, 荻原将¹, 石川忠彦¹, 沖本洋一¹, 腰原伸也^{1,3},

平松孝章⁴, 中野義明⁵, 矢持秀起⁵, 斉藤軍治⁴

Control of Physical Properties in a Conducting Charge Transfer Complex Using Electronic Coherence

(Tokyo Tech¹, PRESTO/JST², CREST/JST³, Meijo Univ.⁴, Kyoto Univ.⁵)

Ken Onda^{1,2}, Yoshitaka Matsubara¹, Sho Ogihara¹, Tadahiko Ishikawa¹,

Yoichi Okimoto¹, Shin-ya Koshikara^{1,3}, Takaaki Hiramatsu⁴, Yoshiaki Nakano⁵,

Hideki Yamochi⁵, Gunzi Saito⁴

【序】一般に凝集系における電子コヒーレンスの寿命(デコヒーレンス時間)は熱浴による擾動のため室温付近では極めて短い。またこの場合、デコヒーレンス時間は温度の逆数の n 乗 ($n=1-2$ 程度)に比例して減少することが実験的、理論的に知られている[1]。しかし近年、このような法則に従わない例が相次いで報告され、基礎、応用の両面から改めて注目を集めている。その一例として光合成反応中心が挙げられる。この系では、室温付近で数百フェムト秒の長いデコヒーレンス時間が観測され、光合成初期過程における超高速、高効率な電子移動の起源として注目されている[2, 3]。一方、半導体における電子コヒーレンスは、将来の量子コンピューターへの応用を目指して、量子井戸、量子ドットなど準孤立系において盛んに研究が行われ、低温で数百ピコ秒、室温でも 100 フェムト秒程度のデコヒーレンス時間が実現されている[4, 5]。また固体表面やプラズモンなどでも短いながらも温度に依存しない、あるいは室温で有限のデコヒーレンス過程が観測されている[6, 7]。しかしながら依然として、凝集系における電子コヒーレンスの緩和過程の詳細については分かっていない。そこで我々は新規な物理現象が数多く観察される低次元強相関電子系に着目し、その電子コヒーレンスの観測及び光誘起相転移現象を利用した物性のコヒーレント制御を試みている。特に有機結晶を用いた電荷移動型錯体は、電子相関や移動積分、スピンなど様々な内部相互作用を有機合成の手法を用いて容易に制御できるため、系統的に電子コヒーレンスを研究するのに適している。本講演では特に光誘起による巨大な反射率変化が観測され[8]、さらにその詳細な光誘起ダイナミクスも研究[9, 10]

されている $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ を用いた結果について紹介する。

【実験】測定は 10 fs のレーザーパルスを用いたポンプ・プローブ法により行った。10 fs パルス光の発生は、まず貴ガスを充填した石英中空ファイバー(内径 200 μm)にフェムト秒チタンサファイア再生増幅器の出力(800nm, 120 fs, 1kHz, 400 $\mu\text{J}/\text{pulse}$)を集光し、自己位相変調により広帯

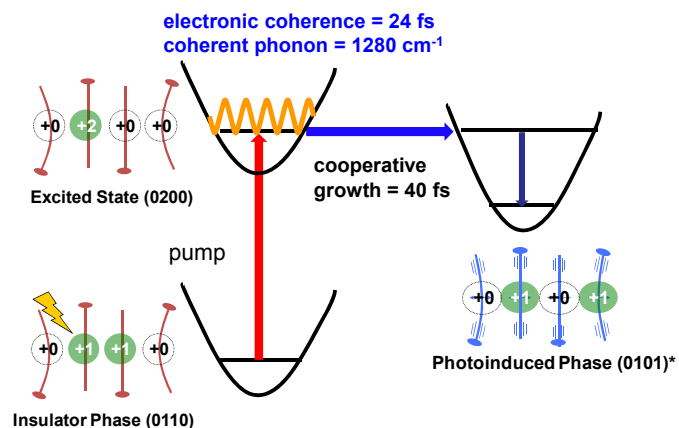


図1. これまでに明らかにされた $(\text{EDO-TTF})_2\text{PF}_6$ 光誘起ダイナミクス

域(線幅 150 nm 程度)の光を得た。さらにその光を性質の異なる3種類の負分散ミラーを用いて圧縮した。電子コヒーレンスを利用したコヒーレント制御のためには、ピエゾ素子を用いた干渉系を用いて相対位相を光学サイクル(2.7 fs @ 800 nm)の10分の1以下の精度で制御したダブルパルスを発生させ、励起光として用いた。

【結果、議論】図1はこれまで明らかになっている(EDO-TTF)₂PF₆の光励起ダイナミクスの初期過程である。ここで電荷移動遷移励起直後の状態(Franck-Condon 状態)が24 fsのデコヒーレンス時間を持ち、1280 cm⁻¹のフォノンのコヒーレント振動を伴うことは昨年の本討論会で報告した。本研究ではまず、このデコヒーレンスの起源を探るため温度依存性を測定した。その結果、25 K, 180 Kと大きく温度が異なる条件でもほぼ同じデコヒーレンス時間が得られた。これはデコヒーレンスが熱浴によらないことを示している。さらに、このような複雑な固体系としては比較的長く、熱浴に影響されない電子コヒーレンスを利用して、光誘起相転移のコヒーレント制御を試みた。始めに2つの励起パルス間の位相を固定し、プローブ光を掃引して反射率変化を測定した。それにより、励起パルス間の位相が同位相(in-phase)の場合と逆位相(out-of-phase)の場合で反射率変化(=光誘起相生成)に大きな違いが見られた。同様にプローブ光の遅延時間を固定し、2励起パルス間の遅延時間を光の電場振動の位相レベルで制御した測定も行った。図2はその測定結果および3準位を仮定した密度行列の運動方程式を解いて得られた光誘起相の分布変化である。このシミュレーションでは以前の実験で求められたデコヒーレンス時間 $T_2 = 24$ fs および 光誘起相の生成時間 $T_1 = 40$ fs を仮定した。これらの結果が良く一致していることは、光の位相に従い光誘起相の生成が制御出来ていることを示している。このことは将来、電気伝導性や磁性などの物性を光の振動電場変化の時間スケール(数フェムト秒)で制御できる可能性を示している。

【参考文献】

- [1] R.M. MacFarlane and R.M. Shelby, *J. Lumi.* **36**, 179 (1987).
- [2] H. Lee, Y.-C. Cheng, G.R. Fleming, *Science*, **316**, 1462 (2007).
- [3] A. Ishizaki and G.R. Fleming, *Annu. Rev. Condens. Matt. Phys.* **3**, 333 (2012).
- [4] P. Borri, W. Langbein, S. Schneider, et al. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 157401 (2001).
- [5] J.A. Davis, L.V. Dao, X. Wen, et al. *App. Phys. Lett.* **89**, 182109 (2006).
- [6] S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 1931 (1999).
- [7] A. Kubo, K. Onda, H. Petek, et al. *Nano Lett.* **5**, 1123 (2005).
- [8] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, et al. *Science*, **307**, 86 (2005).
- [9] K. Onda, S. Ogihara, K. Yonemitsu, et al. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (2008).
- [10] N. Fukazawa, M. Shimizu, T. Ishikawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5892 (2012).

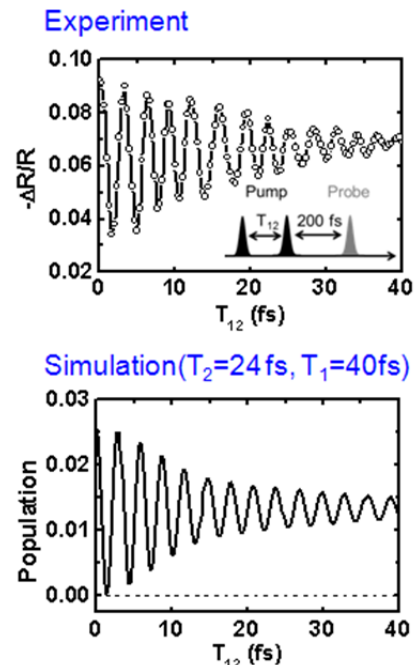


図 2. 位相制御ダブルパルス励起による反射率変化(上)と密度行列を用いたシミュレーション結果

オリゴチオフェン超分子集合体における光伝導

(¹新潟大学院自然,²JST CREST,³千葉大院工)○脇川祐介¹, 生駒忠昭^{1,2}, 野口拓也³, 矢貝史樹^{2,3}

Photoconductivity in Supramolecular Self-Assemblies of Oligothiophenes

(Niigata Univ.¹, JST-CREST², Chiba Univ.³)Yusuke Wakikawa¹, Tadaaki Ikoma^{1,2}; Takuya NOGUCHI³; Shiki YAGAI^{2,3}

【序】オリゴチオフェン誘導体(OT)からなるロッド状自己組織体の薄膜における光伝導機構を明らかにする目的で、光キャリアの飛行時間型(Q-TOF)測定を行った。OT誘導体(図1)の超分子集合体[1]は末端に修飾されたバルビツール酸の多重水素結合によって形成され、自己組織体の構造はチオフェン環数に依存する。偶数のチオフェン環を有するOT誘導体はロッド状の構造体を形成し、奇数OT誘導体はテープ状の構造体を形成する。本研究では、光伝導の電場、磁場および温度効果から、OT超分子集合体におけるキャリアダイナミクスを検討した。

【実験】電極間5 μmのくし型電極上にOT超分子集合体をキャスト法で製膜し、50 pF程度のキャパシタ素子(C)を作成した。試料素子に外部抵抗($R=1M\Omega$)と電場印加用電源を直列に接続し、定電場(E)を試料に印加した。HBCを主に励起するために、パルス幅2 nsのNd³⁺YAGレーザーの第二高調波(532nm)を用いた。励起光の光子密度は $\sim 10^{14}$ photon cm⁻² pulse⁻¹程度で、薄膜全体を一様に励起した。薄膜中に光生成したキャリアのドリフト移動で電極に蓄積する電荷の時間変化をオシロスコープで測定した。光誘起電荷信号($\Delta V(t)$)の外部磁場依存性を測定するために、電磁石中に素子を設置し、外部磁場(B)を E と平行から印加した。

【結果と考察】図2に $E = 2.0 \times 10^5$ V/cmのもとで観測されたQ-TOF信号の時間変化を示した。光励起直後の急激な立ち上がりは生成したキャリア量に対応し、信号成長速度の低下は電荷再結合過程を反映している。すべてのOT超分子集合体薄膜において、励起直後Q-TOF信号強度は照射光強度に対して一次線形性を示したことから、キャリアは一光子過程で生成することがわかった。

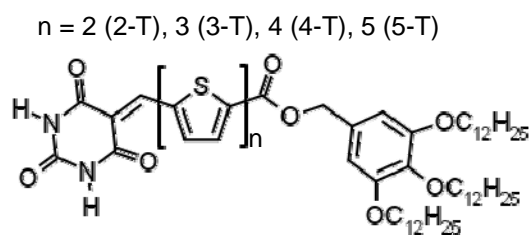


図1 OT誘導体の構造。

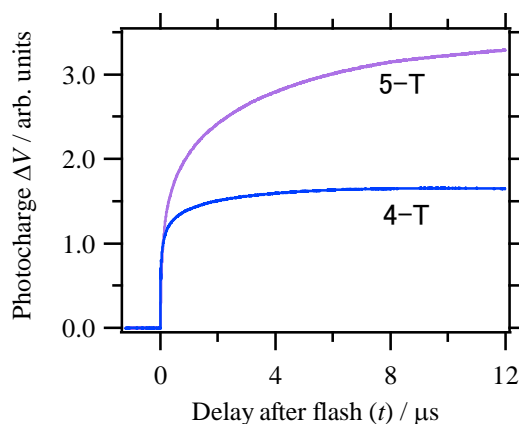
図2 4-T, 5-T薄膜における $\Delta V(t)$ 時間変化。

図 3 a は照射後 100 ns における磁場効果(MFE)である。MFE は Q-TOF 信号の増加率を表し、(1)式で定義される。

$$\text{MFE}(B, t) = \frac{\Delta V(B, t) - \Delta V(0, t)}{\Delta V(0, t)} \times 100 \quad (1)$$

MFE はチオフェン環数に依存し、三重項励起子(^3ex)生成の量子収率(ϕ_T)と関連していることが分かった。観測された MFE は 10mT 程度の低磁場で急激に増加した。これは、キャリア前駆体であるジェミニート電子正孔(e-h)対のスピ副準位占有比がゼーマン相互作用で変化し、再結合量が変動することに由来する。高い ϕ_T [2]を考慮すると、ジェミニート再結合において一重項 e-h 対から基底一重項状態(1g)への逆電子移動が支配的であると言える。また 5-T 超分子集合体薄膜の低磁場 MFE は最も小さい。5-T では一重項励起子から生成するジェミニート e-h 対の割合が増加したと考えられる。

一方、高磁場領域では減少傾向を示す MFE が観測された。ホール効果の寄与が無視できる $B \parallel E$ 配置であるから、観測された高磁場 MFE は、トラップサイトに捕捉されたキャリア(c_t)が ^3ex との衝突によって脱トラップする過程(ex- c_t 脱トラップ過程)を反映していると考えられる(図 2 b 参照)[3]。

ex- c_t 脱トラップ過程を調べるために、

MFE 時間変化の温度依存性を測定した(図 3)。観測された MFE 時間変化は温度の減少に伴い顕著になった。これは ^3ex の寿命を反映していると考えられる。発表では燐光寿命の温度変化を含め、ex- c_t 脱トラップ過程について詳細に議論する。

[1] S. Yagai, *et al*, *Chem. Eur. J.* **15**, 9320 (2009). [2] R. S. Becher, *et al*, *J. Phys. Chem.* **100**, 18683 (1996). [3] B. Hu, *et al*, *Adv. Mater.* **21**, 1500 (2009).

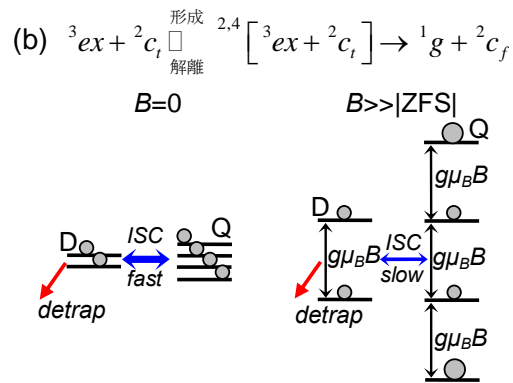
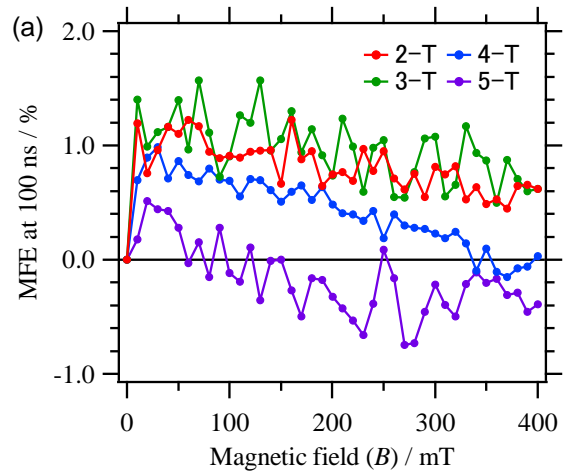


図 2 照射後 100ns における MFE(a)と ex- c_t 過程(b)に対する外部磁場依存性。

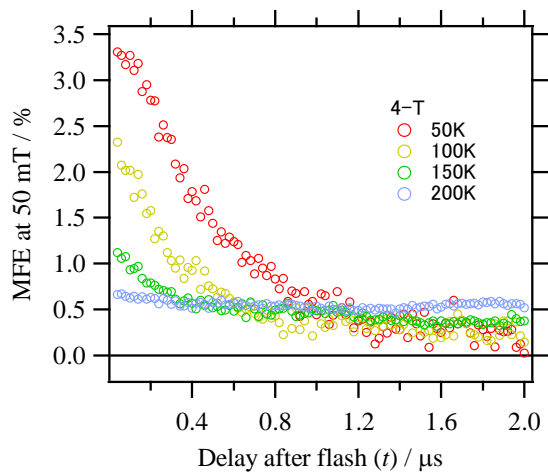


図 3 4-T 薄膜で観測された $B=50\text{mT}$ における MFE 時間変化。

ホルミル基修飾によるジフェニルヘキサトリエンの
結晶構造変化の予測

(産総研・ナノシステム¹, 産総研・電子光技術², 豊橋技科大学³)

小畑繁昭¹, 下位幸弘¹, 園田与理子², 後藤仁志³

Theoretical Prediction of Changes in the Crystal Structure of
Diphenylhexatriene Induced by Formyl Substitution

(NRI-AIST¹, ESPRIT-AIST², Toyohashi University of Technology³)

Shigeaki Obata¹, Yukihiro Shimoi¹, Yoriko Sonoda², Hitoshi Goto³

【はじめに】

ジフェニルヘキサトリエン (DPH) の結晶は, DPH にホルミル基を導入することで, 結晶内分子の積層間隔が狭くなり (図 1), 光環化付加反応を起こすようになる. [1] つまり, ホルミル基導入による結晶構造変化がこの反応をもたらすといえる. そのため, 分子内の化学修飾による分子性結晶の物性制御では, 化学修飾が及ぼす結晶構造変化を適切に評価することが重要である.

我々は, 有機化合物の分子構造から, その結晶構造を予測する計算化学手法の開発を進めている. [2, 3] 本研究では, DPH とホルミル置換 DPH (F-DPH) に対し結晶構造予測法を適用し, DPH のホルミル基修飾による分子内構造変化が結晶構造形成に及ぼす影響について考察した.

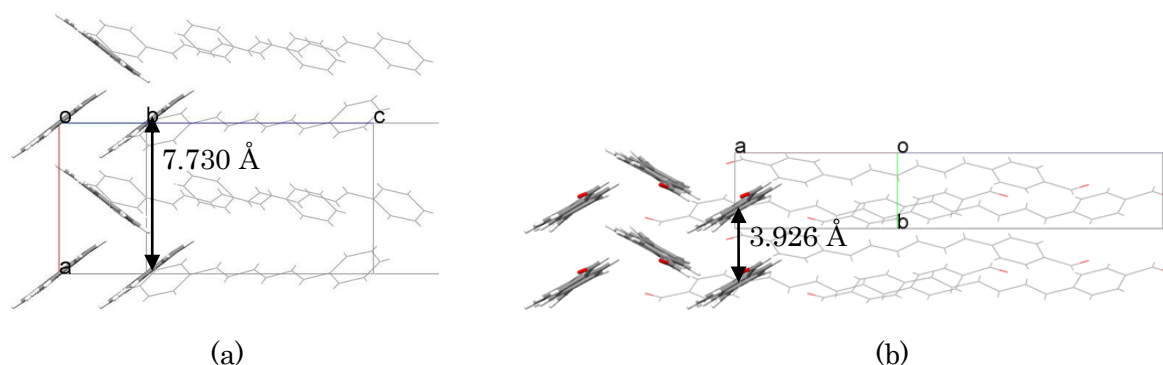


図 1 (a) DPH 結晶構造 (空間群: $Pbc1$) [4], (b) F-DPH 結晶構造 (空間群: $Pca21$) [1].

【方法】

結晶構造予測は, まず, 気相中における単分子の構造最適化を行い, その後, x 軸, y 軸, z 軸それぞれで 30° 刻みにより分子を回転させ, 複数の配向を生成し, それらを非対称単位として, 空間群 $Pca21$ により試行結晶構造を構築した. 試行結晶構造は, 空間群 $Pca21$ の下, 分子の並進, 回転, および格子の大きさを最適化し, 得られる最適化結晶構造の結晶エネルギーに基づいて, 予測される結晶構造を考察した. なお, 結晶構造予測計算には分子力場 MMFF94[5]を用いた.

【結果と考察】

DPH, F-DPH の結晶構造予測により創出された予測結晶構造と DPH, F-DPH の X 線結晶構造をそれぞれ比較したところ, DPH は結晶エネルギーにおいて 2 番目に安定な予測構造と, F-DPH は最安定予測構造と, 15 分子の重原子位置における平均二乗差で 0.290 \AA , 0.445 \AA により一致した (図 2). DPH の最安定予測構造は, X 線結晶構造と似た分子配置を示したが, X 線結晶構造との平均二乗差は 1.091 \AA であった (図 3). また, DPH の最安定予測構造と 2 番目に安定な予測構造との結晶エネルギー差は 0.07 kcal/mol であった. F-DPH の結晶構造予測では, DPH の X 線結晶構造のような分子の積層間隔が広い結晶構造も創出されたが, 最安定予測構造よりも 9.46 kcal/mol 結晶エネルギー値が高く, 準安定な構造として評価された. DPH は, ホルミル基修飾により, 分子の積層間隔の狭い結晶構造を形成すると予測された. 本予測結果は実験事実と一致しており, 結晶構造予測法により, 分子内の構造変化がもたらす結晶構造変化を適切に評価できることが分かった.

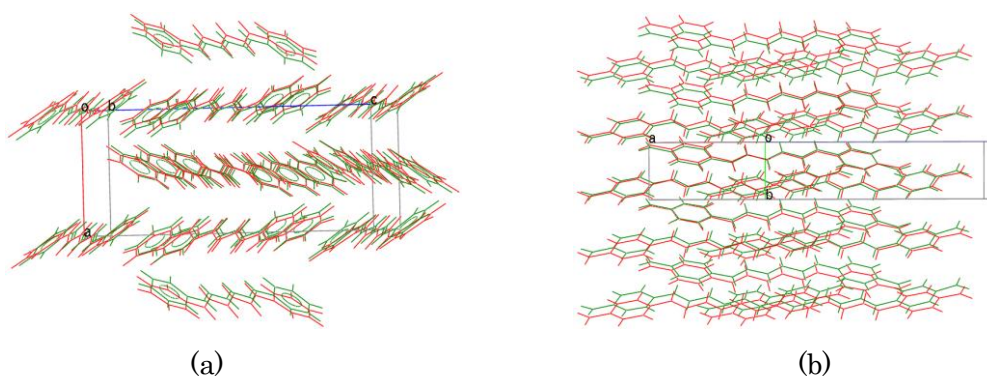


図 2 予測結晶構造(赤)と X 線結晶構造(緑), (a) DPH (RMSD: 0.290 \AA),
(b) F-DPH (RMSD: 0.445 \AA).

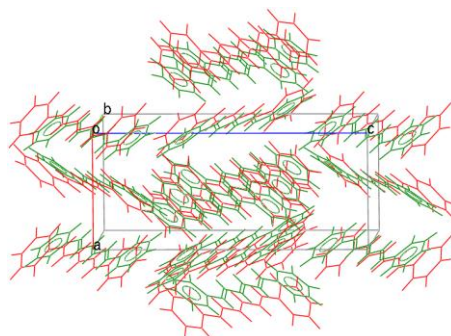


図 3 DPH の最安定予測結晶構造(赤)と X 線結晶構造(緑)(RMSD: 1.091 \AA).

【参考文献】

- [1] Y. Sonoda, M. Goto, T. Ikeda, Y. Shimoi, S. Hayashi, H. Yamawaki, M. Kanetsato, *J. Mol. Struct.* **2011**, *1006*, 366.
- [2] 小畑繁昭, 後藤仁志, 日本コンピュータ化学会春季年会, **2010**, 1001.
- [3] H. Goto, S. Obata, N. Nakayama, K. Ohta, CONFLEX 7; Conflex: Tokyo, Japan, 2012.
- [4] T. Hall, S. M. Bachrach, C. W. Spangler, L. S. Sapochak, C. T. Lin, H. W. Guan, R. D. Rogers, *Acta Cryst.* **1989**, *C45*, 1541.
- [5] T. A. Halgren, *J. Comp. Chem.* **1996**, *5&6*, 490.

蒸着分子性ガラスの特異的物性と局所安定構造

(学習院大理) 仲山英之, 大森規央, 竹野雄太, 中尾輝, 深沢恭平, 石井菊次郎

Anomalous behavior of vapor-deposited molecular glasses and locally-stable molecular packing

(Gakushuin Univ.) Hideyuki Nakayama, Kio Omori, Yuta Takeno, Akira Nakao, Kyouhei, Fukasawa, and Kikujiro Ishii.

蒸着分子性ガラスに関する研究の現状

最近5年ぐらいの間に、蒸着分子性ガラスが、従来から良く研究されている液体急冷ガラスに見られない性質を示すことが明らかになり、それらの研究に対する関心が高まってきた[1]. 発端は、液体急冷法では得られない低エンタルピーの安定なガラスがインドメタシン (IMC) とトリスナフチルベンゼン (TNB) で蒸着法によって得られたことにある[2]. この安定なガラスは、液体急冷ガラスよりガラス転移温度 (T_g) が高く、高密度で、硬く、かつ熱容量が小さい[3]. また、このガラスを T_g より若干低温でアニールすると通常の過冷却液体に比べ拡散定数の大きな過冷却液体が生じる[4].

蒸着分子性ガラスはこれ以外にも興味ある性質を示す. そのことをモル体積 V_m に着目して、図1に模式的に示した. この図は、私たちが主にアルキルベンゼンに対して得た結果にもとづいている[1,5]. V_m は蒸着温度 T_d に顕著に依存し、液体急冷ガラスでは得られない低密度あるいは高密度のガラスが得られる. また、化合物によっては、蒸着後の昇温によって通常の過冷却液体とは異なる不安定 (非平衡あるいは平衡・準安定) な過冷却液体を生じることがある. これらの不安定な液体はより安定な平衡過冷却液体へ緩和する.

安定なガラスの構造的特徴は、まだ明らかになっていない. MD シミュレーションでは、基板に垂直方向の周期構造が出現したが[6], IMC と TNB を用いた X 線回折の研究は[7], 蒸着ガラスには基板に垂直方向の周期構造が存在す

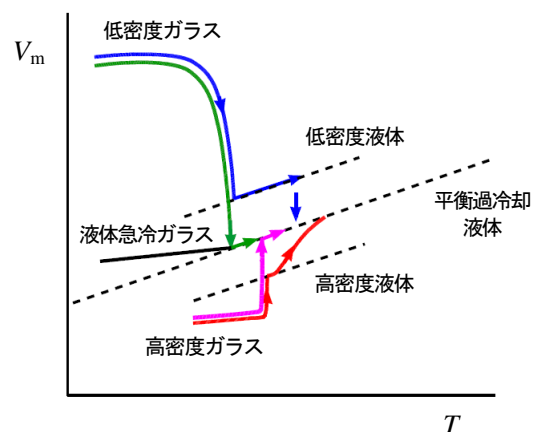


図1. 異なる蒸着温度で作成した分子性ガラスの昇温に伴うモル体積 V_m の変化.

るものの、これが安定なガラスに特有な構造ではないと結論している. エチルベンゼンとイソプロピルベンゼンを用いた私たちの X 線回折測定では[8], 密度の異なるどの試料に対しても顕著な異方性は観測されなかった. 一方、高密度のガラス状態において2量体のような局所安定構造の存在を示唆する結果が得られた. また、蒸着直後のガラスに存在する構造の不均一は、その後の昇温によってガラス転移前に減少することがわかった.

構造緩和の際の構造変化について興味ある現象が見られた. EB を用いた DTA 測定によって体積減少を伴う緩和過程で異常な発熱が観測された[9]. これは、緩和過程において分子間距離が増加する部分が存在することを示唆する.

蒸着法を用いることで、従来得られなかった安定なガラスを得ることができ、かつ作成条件

を変えることでガラス状態をある程度コントロールできることは、実用上重要である。しかし、どのような化合物が安定なガラスを作り、どのような条件で安定なガラスができるのか、これらについては、まだ研究が始まったばかりである。当初、安定なガラスができる T_d は、 $0.85-0.9T_g$ と考えられていたが[2,5]、構造的特徴が異なる数種類の化合物について私たちが調べた結果、液体急冷法でガラスになる化合物でも、安定なガラスを作るとは限らないこと、安定なガラスを作る場合であっても適切な T_d の領域は化合物に依存することがわかった。

また、分子間相互作用との相関を調べたところ、分子間相互作用が弱い化合物は安定なガラスを作る性質が弱いと考えられるが、分子間相互作用の強い化合物が安定なガラスを作りやすいとは限らないこともわかった[10]。このことは、蒸着直後の V_m の T_d 依存性を示した図2からわかる。一緒に示した各化合物の通常の過冷却液体の V_m の温度依存性と比較すると、分子間相互作用が強いと考えられるブチロニトリル (BN) は特別な相互作用を持たないエチルシクロヘキサン(ECH)より過剰体積が大きく、どの温度領域でも過冷却液体より高密度にはならない。これは、BN が安定な2量体を形成し、2量体が単位になって弱い分子集合体として振る舞うことによると考えられる。

新たな取り組みと今後の課題

蒸着分子性ガラスやそれから生じた過冷却液体の特性は、局所安定構造に関係していると考えられる。現在、量子化学計算ソフト Gaussian09 を用いて、安定構造の探索を行っている。今のところは、2量体での計算であるが、アルキルベンゼンでは、片方の分子のアルキル基の水素と、もう片方の分子のフェニル基の π 電子との相互作用により、2量体が安定化しうることがわかった。しかし、これらの計算はさらに分子の数を増やして行う必要がある。

蒸着ガラスから生じた過冷却液体は、通常の平衡過冷却液体と異なる不安定な液体状態を

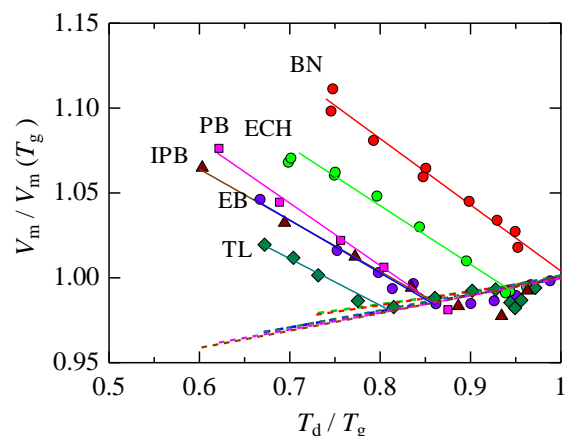


図2. 蒸着直後のモル体積 V_m の蒸着温度 T_d 依存性[本討論会 1P-034]. 横軸は各化合物について T_d が最も低い試料のガラス転移温度 T_g で規格化した温度. 縦軸は、 T_d が最も低い試料が T_g で示す V_m で規格化した値. 破線は各化合物の過冷却液体の V_m の温度依存性.

TL: toluene, EB: ethylbenzene,
PB: propylbenzene, IPB: isopropylbenzene,
ECH: ethylcyclohexane, BN: butyronitrile.

生じる場合があることを述べたが、この現象は蒸着分子性ガラスでは、しばしば起こりえる現象であるという感触を持っている。これは、蒸着時に生じた局所安定構造が、ガラス転移後も一部維持され、その局所安定構造が平衡過冷却液体と異なるか、あるいはその割合が異なる場合に起きるのではないかと推察している。この液体から液体への緩和現象は、すでに知られている液体-液体転移と共に液体研究の新しいテーマである。

- [1] K. Ishii and H. Nakayama, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **40** (2012) 129.
- [2] S. F. Swallen et al., *Science*, **315** (2007) 353.
- [3] S. S. Dalal et al., *J. Chem. Phys.*, **136** (2012) 204501, and the references cited therein.
- [4] S. F. Swallen et al., *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 2635.
- [5] K. Ishii, et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.
- [6] S. Singh and J. J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, **134** (2011) 194903.
- [7] K. Dawson et al., *J. Chem. Phys.*, **136** (2011) 094505.
- [8] 本討論会 1P-037.
- [9] 本討論会 1P-035.
- [10] 本討論会 1P-034.

イオン性分子集合体を用いたオルガノゲル およびらせんナノファイバーの作製

(東北大院・工,¹ 東北大・多元物質科学研究所²)

吉井祐弥,¹ 星野哲久,^{1,2} 芥川智行^{1,2}

Fabrications of Organogels and Helical Nanofibers using Ionic Molecular-Assemblies

(¹ Graduate School of Engineering and ² IMRAM, Tohoku University)

Yuuya Yoshii,¹ Norihisa Hoshino,^{1,2} and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 伝導性や発光特性を発現する機能性ナノファイバーの創製には、電子活性な π 共役系分子への電荷移動相互作用、疎水性相互作用、水素結合性相互作用の導入が有効である。例えば、ヘキサベンゾコロネンやテトラチアフルバレン誘導体から形成される半導体ナノファイバーが報告されている。機能性ナノファイバーを形成する分子系は、非常に複雑な分子設計をもとに実現され、有機合成に多大な時間とコストを要するのが難点である。本研究では、より簡便かつ汎用性の高い手法を用いた機能性ナノファイバーの創製に着目した。プロトンアクセプター分子であるアニリン誘導体とプロトンドナー分子である *L*- or *D*-酒石酸の分子間プロトン移動を利用する事で、二成分系らせん

ナノファイバーの作製を試みた。

また、らせんナノファイバーの形成は、オルガノゲルの形成と密接

に関係した。

【実験】 アニリン、*o*-, *m*-, *p*-フルオロアニリン及び *p*-クロロ、*p*-ブロモ、*p*-ヨードアニリンと酒石酸を 1:1 の混合比で CH₃OH、C₂H₅OH、THF、acetone、CH₃CN 溶媒に溶解させ、オルガノゲルとナノファイバーの形成に関する検討を行った。これらの溶液を、石英基板および HOPG 基板上にキャスト法を用いて固定し、分子集合体構造の SEM 観察および各種スペクトル測定 (CD、UV、IR スペクトル) を試みた。また、蒸発法を用いて作製した (Ani⁺)(*L*-Tart⁻) および (*p*-BrAni⁺)(*L*-Tart⁻) については、単結晶試料が得られた事から、単結晶 X 線結晶構造解析を用いた分子配列の詳細な検討を試みた。

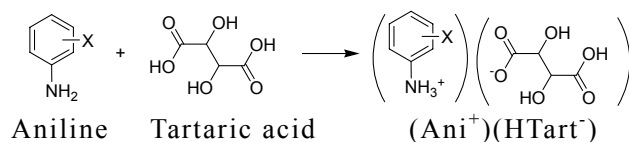


図 1 本研究で使用した分子の構造。

【結果】 図 2 は、 $(\text{Ani}^+)(\text{L-Tart}^-)$ のユニットセルの a -軸投影図である。 L-Tart^- は、カルボキシル基部位の分子間 $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 水素結合により、 b -軸方向に一次元的な水素結合鎖を形成していた。カチオン分子である Ani^+ は、一次元水素結合鎖に垂直に配列し、双極子-双極子相互作用により、水素結合鎖を互いに連結していた。分子集合体中で、静電相互作用・水素結合相互作用・双極子-双極子相互作用に支配された分子配列様式が実現していた。

同様に、1:1 の混合比から得られる $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ は、 CH_3OH 、 THF 、 acetone 、 CH_3CN などの溶液中でオルガノゲルを形成した。 o -位や m -位にフッ素基を導入した $(o\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ や $(m\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ では、オルガノゲルの形成が確認されなかった。 $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ は、単結晶を形成する $(\text{Ani}^+)(\text{L-Tart}^-)$ と類似の水素結合・分子配列様式を取る事が、IR スペクトルの測定から示唆された。 D-Tart^- アニオンによる一次元水素結合鎖の形成と $p\text{-FAni}^+$ 分子のフッ素基に由来する強い双極子-双極子相互作用の存在がオルガノゲルの形成を支配する分子間相互作用と考えられる。

$(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ の CH_3CN 溶液を用いて、HOPG 基板上に作製したキャスト膜の表面構造は、 $1\times 1\times 50\ \mu\text{m}$ サイズのファイバー状の分子集合体から構成されていた (図 3)。らせんナノファイバー同士が互いに 3 次的に絡み合った高次構造を形成し、オルガノゲルの形成に典型的な集合体構造であった。また、 $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ では、右巻きらせん構造が観測され、ファイバー直径は溶液の濃度を増加させると増加する傾向があった。また、石英基板上にキャスト法を用いて固定した薄膜の CD スペクトルでは、 $p\text{-FAni}^+$ のベンゼン環に由来する $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移による活性が出現した事から、カチオンはらせん型の π スタック構造を形成していると考えられる。当日は、他の Aniline 誘導体を用いた検討を含め、分子構造とオルガノゲル・らせんナノファイバー形成について議論する。

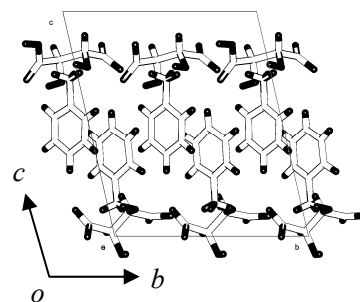


図 2 $(\text{Ani}^+)(\text{L-Tart}^-)$ のユニットセルの a 軸投影図。

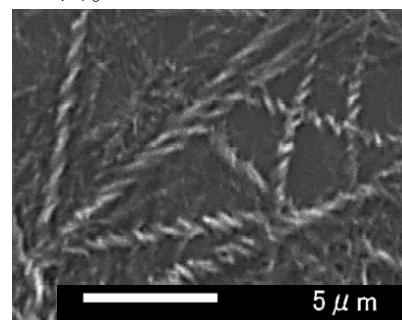


図 3 $(p\text{-FAni}^+)(\text{D-Tart}^-)$ が HOPG 基板上で形成するらせんファイバー状の分子集合体の SEM 画像。