

分子性フラーライド塩 [Lucigenin]C₆₀ の構造およびその電子状態(東邦大院理¹, 東大物性研², ブルカーバイオスピ³, ブルカーエイエックスエス⁴)○山本 翔平¹, 森 初果², 原 英之³, 与座 健治⁴, 森山 広思¹Structure and electronic state of [Lucigenin]C₆₀ molecular fulleride salt(Toho Univ.¹, ISSP², Bruker Biospin³, Bruker AXS⁴)○Shohei Yamamoto¹, Hatsumi Mori², Hideyuki Hara³, Kenji Yoza⁴, Hiroshi Moriyama¹

【緒言】C₆₀フラーレンは高い電子親和性を持ち、電子を受け取ることでフラーライドと呼ばれるアニオンとなることが知られている。また、高い対称性であるI_h対称をとるため、HOMOが五重に、LUMOが三重にそれぞれ縮退しており (Fig. 1.)、6個まで電子を受け取ることができる。

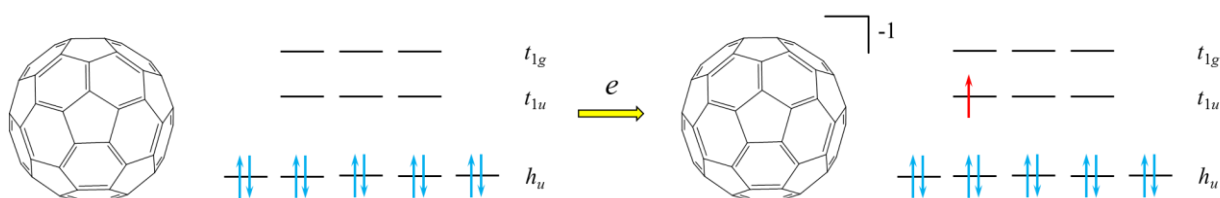


Fig. 1. Hückel molecular orbital of fullerene and fulleride.

これらのフラーライドは様々なカチオンと塩を形成することにより、超伝導性や強磁性などの特異的な物性を示すことが数多く報告されている。また、C₆₀がフラーライドになるに際し、電子状態の変化に伴って、Jahn-Teller効果によるC₆₀ケージの歪みを生じることも明らかとなっている。このJahn-Teller歪みによってフロンティア軌道の準位が変化するため、その歪みの度合いと物理的性質との相関の解明は広く注目を集める所である。しかしながら、数多くの報告にもかかわらず、分子性フラーライド塩の構造物性相関が明らかとなった例は少ない。その理由として、C₆₀が球状分子であるため、結晶格子中에서도回転ディスオーダーによって原子の位置が特定しづらいことが挙げられる。そこで当研究室ではこれまで、嵩高い有機カチオンを対カチオンに用いることによって、フラーライドの回転を抑制し、比較的安定となる分子性フラーライド塩の合成を行ってきた。本研究では、新規対カチオンとしてLucigenin (10,10'-dimethyl-9,9'-biacridinium dinitrate, Fig. 2.)に着目した。Lucigeninは2価のカチオンであるため、比較的報告例の少ない2価のフラーライドと塩を形成することが期待されるだけでなく、π共役部位である2つのアクリジニウム環が直交した構造を取っており、フラーライドとの強い相互作用が期待できる。そのJahn-Teller歪みと物性の相関を探ることによって、有用な知見を得ることを目的とした。

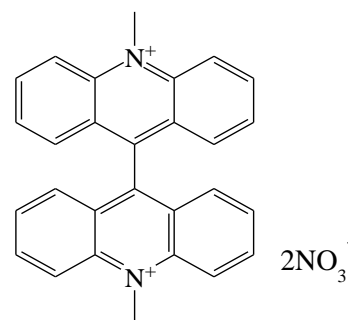


Fig. 2. Structure of Lucigenin.

【実験】フラーライド塩の合成は電解結晶成長法により、数μAの電流を1~2週間通電することで行い、単結晶X線構造解析、ESRスペクトル測定、IRスペクトル測定により同定した。

【結果と考察】電解法による結晶成長の結果、電極上に黒色の針状結晶が得られた。得られた結晶について単結晶 X 線構造解析を行ったところ、 C_{60} : Lucigenin が 1 : 1 の組成を取り、 C_{60} が c 軸方向に一次元に並んだカラム構造 (Fig. 3-a,b.) を取ることが分かった。さらに、硝酸塩の状態では直交していた Lucigenin の 2 つのアクリジニウム環が、フラーライド塩の結晶中においては、個々のアクリジニウム環が C_{60} の表面に沿って包み込むような構造を取ることが分かり、 C_{60} との間に強い π - π stacking 相互作用が存在していると考えられる。また、 C_{60} の隣り合う六員環間の二重結合 (6,6-junction) の結合長が 1.38 Å から 1.31~1.39 Å の範囲で変化しており、一般的にフラーライドに見られる Jahn-Teller 効果による C_{60} 分子の歪みが観測された。このことから、対称性の低下に伴って軌道の準位が変化していることが示唆される。

ESR スペクトルを測定したところ、 $g = 2.0030$, $\Delta H_{pp} = 9.9$ G の微弱なシグナルが見られ、このシグナルは既に報告のある ¹⁾フラーライドが大気中の酸素と反応して生じた $[C_{120}O]^n$ のシグナルであると帰属した。一方で、フラーライドアニオンラジカル ($C_{60}^{\cdot-}$) に特有な幅広いピーク ($g = 1.999$, $\Delta H_{pp} \geq 30$ G) は見られなかった。

IR スペクトル測定により C_{60} と $[Lucigenin]C_{60}$ との比較を行ったところ、 $[Lucigenin]C_{60}$ のスペクトルからは C_{60} で見られた $T_u(4)$ モードに起因するピーク (1427 cm^{-1}) が、 1339 cm^{-1} へとシフトしていることが分かり、IR スペクトルからも Jahn-Teller 歪みによりフラーライドの対称性が低下していることが示唆された。

これらの結果から、結晶格子中の C_{60} の電子状態の考察を行った。単結晶 X 線構造解析の結果から、Jahn-Teller 歪みによって C_{60} 本来の I_h 対称から S_6 対称へ対称性の低下がみられ、それに伴って三重縮退した LUMO である t_{1u} 軌道の縮退が解け、 a_u 軌道と二重縮退した e_u 軌道に分裂していると考えられる。さらに、ESR スペクトルの測定結果から、不対電子は存在していないと考えられ、Fig. 4. のように e_u 軌道に比べて僅かに安定化した a_u 軌道に 2 つの電子が入ってスピンを打ち消しあった一重項電子状態をとることが示唆される。従って、生成したフラーライド塩は $[Lucigenin]^{2+}C_{60}^{2-}$ という状態で存在していると考えられる。

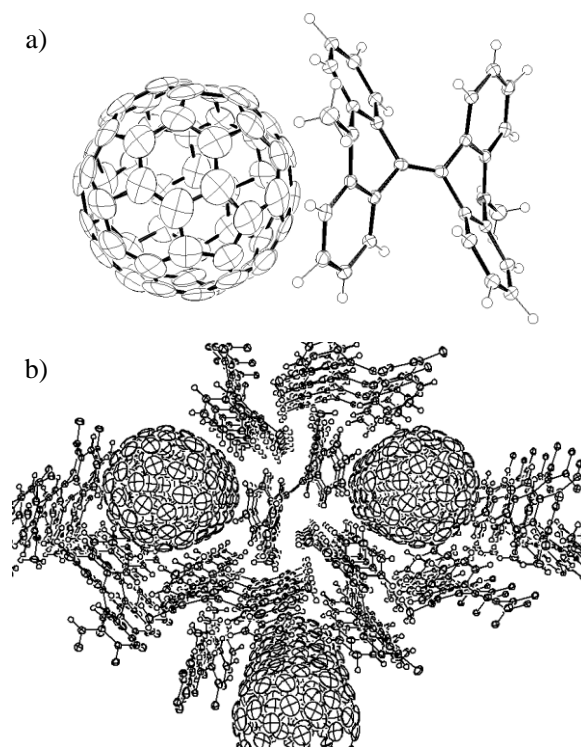


Fig. 3. a) ORTEP diagram of $[Lucigenin]C_{60}$.
b) Column structure along c -axis.

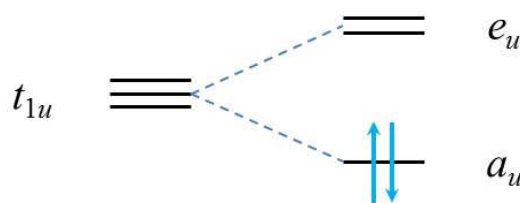


Fig. 4. Orbital splitting model of C_{60}^{2-} in $[Lucigenin]C_{60}$.

1) C. A. Reed and R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1075-1120.

2) K. Maeda, T. Kashiwabara, and M. Tokuyama, *Bull. Chem. Soc. Jp.*, **1977**, *50*, 473-481.

臭素化フラーレンを用いた多付加フラーレンの付加位置制御

(東邦大院理¹, ブルカーエイエックスエス²) 内山幸也¹, 森山広思¹, 与座健治²

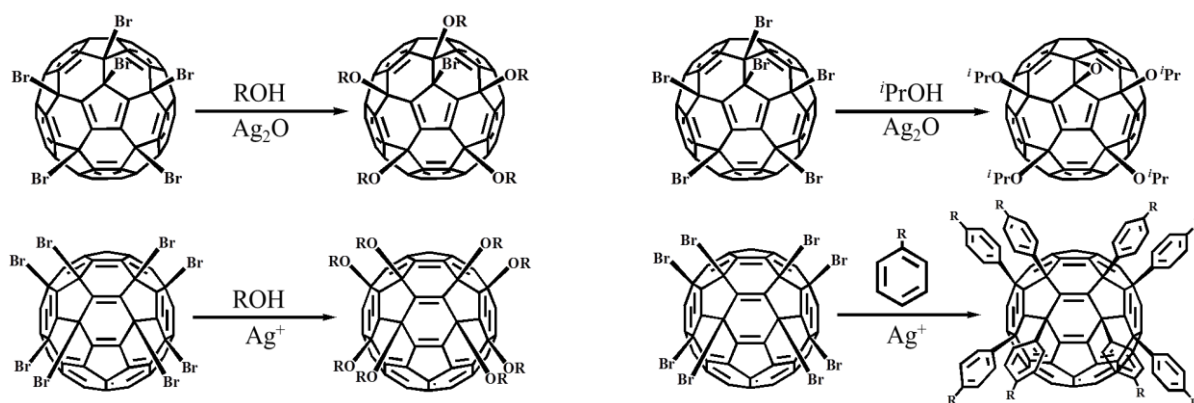
The control of addition pattern of multifunctionalized fullerene derivatives via bromofullerenes

(Toho Univ.¹, Bruker AXS²) Kouya Uchiyama¹, Hiroshi Moriyama¹, Kenji Yoza²

【序】分子内に多数の有機基を有する多付加フラーレンは、それらが有機基由来の性質を強く有することや、有機基の付加により分子内に新たに構築されたフラーレンの π 共役系由来の性質を発現するために、フラーレンが本来持ち得ない様々な物性を示す非常に魅力的な化合物群である。そのため、フラーレン骨格のある特定の位置に、決まった数の有機基を付加させることが可能な手法の確立を目指し、これまで盛んに研究が行われてきた。しかしながら、多付加フラーレンを合成する際に、有機基がフラーレン分子内の様々な位置に付加し、多くの付加位置異性体を生じてしまうという問題がある。そのため、多付加フラーレンの付加位置選択的合成は、いまだ困難な課題となっている。その問題を解決し、多付加フラーレンを合成する手法の一つとして、本研究では、臭素化フラーレン $C_{60}Br_6$ ¹⁾ および $C_{60}Br_8$ ¹⁾ の置換反応に着目した。 $C_{60}Br_6$ と $C_{60}Br_8$ は 1992 年に Birkett らによって初めて報告されたフラーレン誘導体であり、付加位置異性体を含まない単一の生成物として容易に得ることができるため、前駆体物質として有望であると考えられる。しかし、その一方で、臭素化フラーレンの熱安定性が低いことや有機溶媒への極めて低い溶解性のために、臭素部位の選択的な置換反応の報告はこれまでない。 $C_{60}Br_8$ および $C_{60}Br_8$ の置換反応の確立は、新たな多付加フラーレンの付加位置選択的合成法となり得るものであり、新たなフラーレン誘導体の有望な合成法であると考えられる。

本研究では、種々のアルコールおよびアリアルによる臭素化フラーレンの置換反応を検討した。アルコールの置換反応によって得られるアルコキシフラーレンは、用いるアルコールの種類を変えることにより、容易にアルキル鎖長を伸ばし、溶解度を向上させることが可能になる。また、アリアル置換反応により得られるアリアルフラーレンは、臭素化フラーレンの炭素-臭素結合を炭素-炭素結合へと変換することにより高い熱安定性が期待できる。

【実験】下記のスキームに従い、 $C_{60}(OR)_4O$ 、 $C_{60}(OR)_5Br$ 、 $C_{60}(OR)_8$ 、 $C_{60}Ar_8$ を合成した。



Scheme 1.

【結果】 $C_{60}Br_6$ の一級アルコールによる置換反応により、五重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_5Br$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}$) を得た。これらは $C_{60}Br_6$ 中心の五員環上にある臭素の反応性が低いため、置換反応を特異的に受けず、フラーレン骨格内にこの臭素原子が残留することが明らかになった。それに対し、二級アルコールである 2-プロパノールによる $C_{60}Br_6$ の置換反応では、すべての臭素が脱離し、エポキシ化した四重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(O^iPr)_4O$ が得られるということがわかった。これらの結果から、 $C_{60}Br_6$ のアルコールによる置換反応ではアルコールの種類によって、四重付加型と五重付加型の、異なる多付加フラーレンが得られることが明らかとなった。

$C_{60}Br_8$ のアルコールによる置換反応では、臭素がすべてアルコールにより置換された八重付加型アルコキシフラーレン $C_{60}(OR)_8$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}, C_8H_{17}$) を得た。 $C_{60}(OCH_3)_8$ および $C_{60}(OC_2H_5)_8$ の単結晶 X 線構造解析の結果 (Fig. 1) から、これら八重付加型アルコキシフラーレンでは 4 個のアルコキシ基によって囲まれた中心の二重結合の結合長が顕著に短い (1.32–1.34 Å) という結果が得られた。これはこの二重結合がフラーレンの π 共役系から切り離されて、局在化していることに起因すると考えられる。さらに、 $C_{60}Br_8$ のアリアル (アニソール) による置換反応では、八重付加型アリアルフラーレン $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$ が得られた。八重付加型アルコキシフラーレンとアリアルフラーレンでは、付加した有機基の違いから、電気化学的特性において顕著な違いが現れることが予想されたため CV 測定を行った。CV 測定の結果から、 $C_{60}(OR)_8$ ではフラーレン C_{60} よりも LUMO 準位が 0.1 eV ほど上昇することがわかった。これはフラーレンの 60π 系がアルコキシ基の付加により 42π 系まで縮小されたためであると考えられる。また、同じく 42π 系の $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$ では、フラーレン C_{60} よりも LOMO 準位がさらに 0.3 eV ほど上昇するという結果が得られた (Fig. 2)。アルコキシ基は比較的強い電子求引性のために LUMO 準位を下げる効果があるが、アリアル基はアルコキシ基に比べ電子求引性が弱い。そのため、 $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$ では $C_{60}(OR)_8$ よりも高い LUMO 準位となったと考えられる。

以上の結果から、本研究では $C_{60}Br_6$ および $C_{60}Br_8$ の置換反応を用いることにより、四重付加型、五重付加型、八重付加型の多付加フラーレンを単一生成物として得ることに成功した。さらに、八重付加型において、付加する有機基を変えることで多付加フラーレンの電気化学的特性を変化させることが可能になった。

【参考文献】

- 1) P. R. Birkett, P. B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1992**, 357, 479–481.

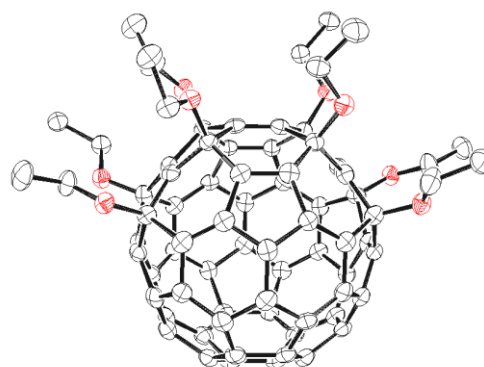


Fig. 1. ORTEP drawing of $C_{60}(OC_2H_5)_8$.

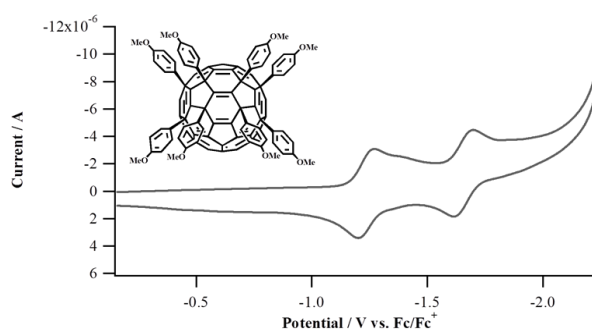


Fig. 2. Cyclic voltammogram of $C_{60}(4-MeOC_6H_4)_8$.

2C03

異方性分子固体の光学特性評価のための紫外偏光顕微鏡の試作

(近大理工)○若林知成, 柴田宙延, 女木健司, 瀧 智司, 和田資子, 森澤勇介

Ultraviolet Polarization Microscope for the Study of Optical Properties of Anisotropic Molecular Solids

(Kinki Univ.) ○Tomonari Wakabayashi, Okinaga Shibata, Kenji Meki, Satoshi Taki, Yoriko Wada, and Yusuke Morisawa

【はじめに】 イオンやラジカル等の活性種を希ガス固体や分子性固体などのマトリックス中に補足し、分光学的に検出する研究が盛んに行われている。ごく最近では、配位型の結晶に微量の分子を取り込ませてX線結晶構造解析を行う手法が提案され注目を集めている[1]。このようにして重合しやすい分子でも分子構造の解析が可能になると期待される。さらに結晶中では、取り込まれた分子が結晶方位に対して一定の方向に配向することから、光学遷移における遷移モーメントの研究などに利用できる可能性がある。

本研究では、一次元π電子系を有するポリイン分子を対象に、その電子遷移の特徴を明らかにすることを目的として紫外偏光顕微鏡の製作を行っている。ポリイン分子 $H(C\equiv C)_nH$ ($n=5-8$)の許容遷移(4.9-3.7 eV)は分子軸方向に遷移モーメントをもつことがわかっている。一方、近紫外領域に吸収が現れる弱い遷移(3.2-2.6 eV)は、振電相互作用の種類によって、分子軸に平行および垂直な遷移モーメントの両方が理論的に可能である[2]。母体となる単結晶マトリックス中にポリイン分子を配向させることができれば、直線偏光の吸収強度の結晶軸方向に対する角度依存性から遷移モーメントの向きを決定することが可能となり、禁制遷移における振電バンドの帰属が確定できると期待される[3]。

【装置と試料】 本研究で試作した紫外偏光顕微鏡は、光源、波長選択部、偏光部、試料台、結像光学系、画像検出部からなる(図 1)。光源には重水素ランプを使用し、誘電多層膜を施したバンドパスフィルター(バンド幅 10 nm)を用いて波長を選択する。紫外光は屈折率の変化が大きいので、色収差を抑えて像のコントラストを高めるために波長を選択することが重要である。また、目的分子の吸収帯に波長を合わせることで、その特徴を先鋭化させて観測できることが期待される。光源のアーチャーの像を試料面に結像させ、試料とともに ICCD カメラで透過光を撮影することによりコントラストが高く歪みの少ない像が得られる。

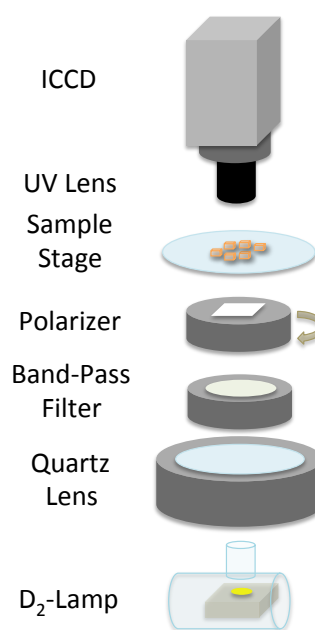


図 1. 紫外偏光顕微鏡.

アセトニトリル分子を取り込んだシクロデキストリン(α -Cyclodextrin)の包接化合物は結晶水 6 分子とともに単結晶に成長することが知られている[4]。われわれは、サイズ分離後に精製したポリイン分子のアセトニトリル溶液を、シクロデキストリン水溶液と接触させることにより、包接化合物結晶を母体とし、内部に種々のポリイン分子を含む結晶を作製した[5]。

【実験と結果】図 2 にシアノポリイン分子 HC₉N を取り込んだ結晶の紫外吸収スペクトルを示す。アセトニトリル溶媒中のスペクトルを比較のために示してある。包接化合物に HC₉N が取り込まれた試料のスペクトルでは、許容遷移に長波長シフトが認められるほか、近紫外領域に別の吸収帯が現れている。高濃度溶液において同じ波長域にみられる弱い吸収帯との類推から、結晶中にみられるこの新しい吸収帯はシアノポリイン分子の禁制遷移が対称性の低下にともなってより顕著に出現したものと考えられる。この振電バンドの遷移モーメントが分子軸に平行か垂直かについては、分子配向した結晶を用いて、直線偏光の吸収強度の角度依存性が、許容遷移の吸収強度に対して同様のあるいはその逆の相関を示すかを見極めれば判るはずである。

図 3 は試作した紫外顕微鏡を用いて撮影したポリイン含有シクロデキストリン結晶の透過像である。この試料はアセトニトリルの代わりにヘキサンを包摂させた化合物の結晶を母体としており、結晶の表面が粗く散乱が強いため紫外光はほとんど透過しないが、結晶の輪郭は明瞭である。一方、図 4 に示すアセトニトリルとシクロデキストリンの包接化合物を母体とする結晶は結晶面が明らかであり、紫外領域まで光が透過する。その内部にポリイン分子を含む結晶を用いて結晶軸方向に対する直線偏光の吸収強度の角度依存性を測定している。

<参考文献>

- [1] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hirota, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, and M. Fujita, *Nature* **485**, 461-467 (2013).
- [2] T. Wakabayashi, Y. Wada, N. Iwahara, and T. Sato, *J. Phys.: Conf. Ser.* **428**, 012004 (2013).
- [3] T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka, and K. Hashimoto, *Chem. Phys. Lett.* **446**, 65-70 (2007).
- [4] T. Aree, J. Jacob, W. Saenger, and H. Hoier, *Carbohydrate Research* **307**, 191-197 (1998).
- [5] 才川真央, 若林知成, 第 4 回分子科学討論会(大阪大学), **4P059** (2010).

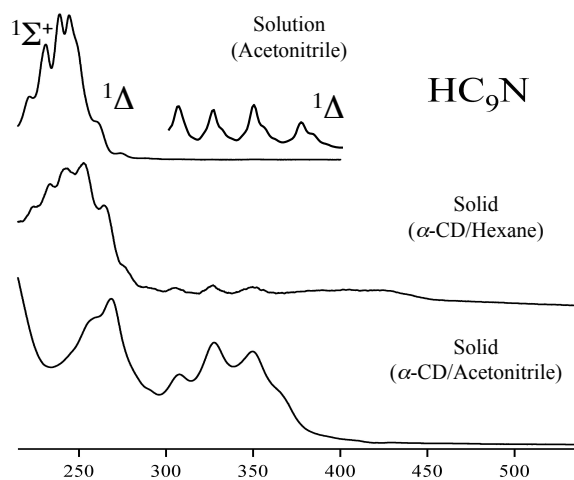


図 2. シアノポリイン HC₉N の紫外吸収スペクトル。上から、アセトニトリル溶液中、 α -CD/ヘキサン結晶中、 α -CD/アセトニトリル結晶中。

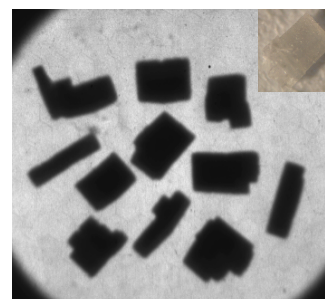


図 3. C₁₀H₂/ α -CD/ヘキサン結晶の顕微鏡像(260 nm)。



図 4. HC₇N/ α -CD/アセトニトリル結晶の成長。

カーボンナノスペースを用いた 金属化合物原子ワイヤーの合成と構造

(名大院理*、早大院先進理工**) ○成瀬 しほの*, 北浦 良*,
山口 貴司*, 野田 優**, 篠原 久典*

Synthesis and structure of metallic compound atomic wire in carbon nanospace

(Nagoya Univ.*, Waseda Univ.***) ○Shihono Naruse*, Ryo Kitaura*,
Takashi Yamaguchi*, Suguru Noda**, Hisanori Shinohara*

【序】

物質のサイズは、物性発現における重要なパラメータの一つである。これは、物性が構造と強く相関しており、構造はサイズに依存して変化しうるためである。例えば、ナノメートルサイズの金属クラスターは、そのサイズに応じてバルク体とは異なる多彩な構造を示し、その構造に応じて異なる反応性を示すことが明らかにされている^[1]。物質のサイズを制御することで、新たな物性を示す新規機能性材料を生み出すことができるのである。

本研究では、サイズ制御による物性発現を目的とし、直径が1原子～数 nm のヨウ化銀 (AgI) 原子ワイヤーに着目した。147 °C 以上で安定となる AgI の α 相 (α -AgI) は、固体で高いイオン伝導性を示す“超イオン伝導体”である。これまでに、AgI を 10 nm 程度へと微粒子化することで α -AgI を 40 °C まで維持できることが報告されており^[2]、さらなる微細化およびワイヤー化によって室温で超イオン伝導性を示す超イオン伝導ワイヤーを実現できる可能性がある。

本発表では、合成した AgI 原子ワイヤーについてその直径と構造の相関を中心に議論したい。

【実験】

AgI 原子ワイヤーの合成には、カーボンナノ物質が有するナノサイズの一次元空間を利用した。カーボンナノ物質としては、化学気相成長法によって合成した単～数層カーボンナノチューブ (CNTs) およびカーボンナノホーン (CNHs) を用いた。AgI 原子ワイヤーは、昇華による CNTs や CNHs 内部への自発的内包 (昇華法) によって合成した (図 1)^[3]。

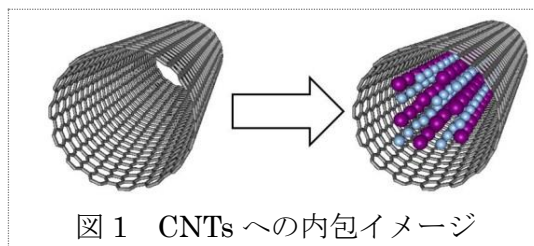


図 1 CNTs への内包イメージ

具体的な手順は、CNTs と CNHs をそれぞれ 550 °C と 400 °C で空気酸化することによって両端に存在するキャップを取り除いた後、石英管に AgI と共に真空封止して加熱 (550 °C, 72 h) するというシンプルなものである。合成した AgI 内包 CNTs (AgI@CNTs) や AgI 内包 CNHs (AgI@CNHs) は、透過型電子顕微鏡 (高分解能 (HRTEM) 観察、HAADF-STEM 法) によって観察し^[4]、イメージシミュレーションと詳細に比較することで、AgI 原子ワイヤーの構造を最終的に決定した。

【結果と考察】

HRTEM 観察より、AgI の CNTs 内部への内包を明瞭に見て取ることができる。図 2(a), (b) に、それぞれ内包前および後の多層 CNTs (MWCNTs) の HRTEM 像を示す。内包後には、内包前に見られなかった濃いロッド状のコントラストが CNTs 内部に見えた。HRTEM 像から見積もった、AgI 原子ワイヤーの合成収率は約 80%であった。

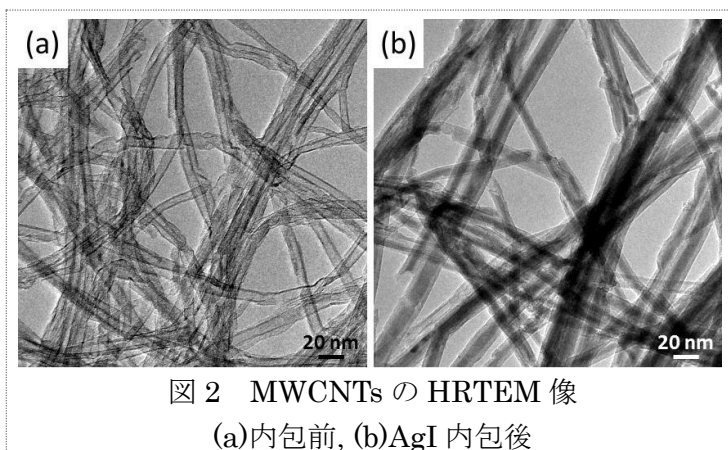


図 2 MWCNTs の HRTEM 像
(a)内包前, (b)AgI 内包後

原子分解能観察によって、MWCNTs に内包された AgI 原子ワイヤーの原子配置を直接観察することができた。図 3(a),(b)には、それぞれ AgI@MWCNTs の HRTEM 像と HAADF-STEM 像を示す。HRTEM 像では、MWCNTs に対応するライン状コントラストの内部に、AgI に対応するスポット状のコントラストが規則正しく配列している様子がわかる。また、HAADF-STEM 像では、内包原子一つ一つが白い輝点として明瞭に観察されている。

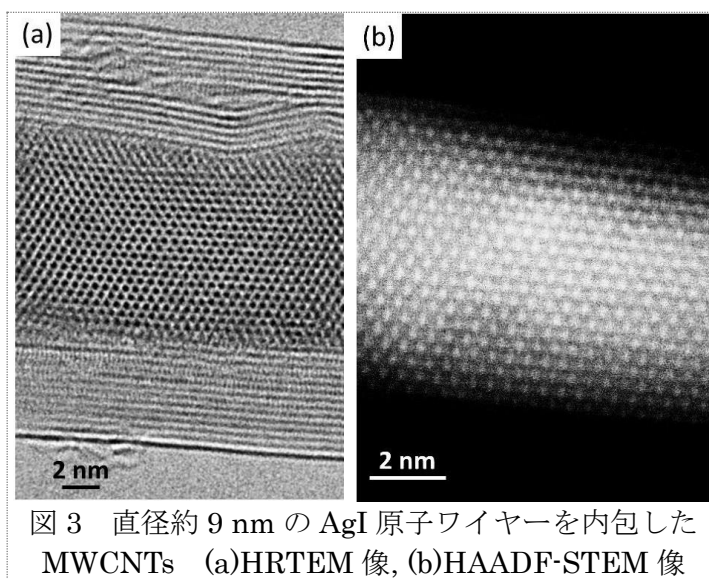


図 3 直径約 9 nm の AgI 原子ワイヤーを内包した MWCNTs (a)HRTEM 像, (b)HAADF-STEM 像

発表では、イメージシミュレーションとの詳細な比較、およびそれに基づいた AgI 原子ワイヤーの構造について報告する。

- [1] D. A. H. Cunningham, et al., *J. Catal.* **177**, 1 (1998)
- [2] R. Makiura, et al., *Nature Mater.* **8**, 476 (2009).
- [3] R. Kitaura, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8298 (2009).
- [4] R. Kitaura, et al., *Nano Res.* **1**, 152 (2008).

単一分子接合の化学

(東工大院・理工) 木口学

序) 単分子を電極間に架橋させた単分子接合は分子エレクトロニクスへの応用が期待され注目を集めている。ここで、単分子接合を改めて見てみると、ナノスケールの1次元構造体であること、2つの分子—金属接合界面を有する構造体であることに気づく。これら構造的な特徴により、単分子接合では、孤立分子やバルクとは異なる物性の発現が期待出来る。また単分子接合は電極まで含めた新しい分子の物質相として考えることも出来る。我々は、この魅力あふれる単分子接合に対し、制御された系の作製、原子・電子構造解析、そして新規物性探索という三位一体のアプローチで研究を展開し、単分子接合に特徴的な物性の探索およびその物性発現機構の解明を行ってきた[1]。

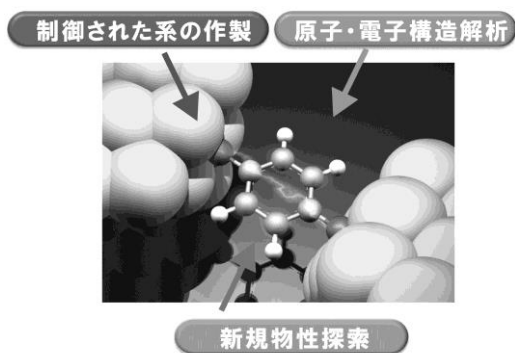


図 1. 単分子接合への三位一体のアプローチ

制御された系の作製： 単分子接合の作製に際し、我々は単分子接合の機械的安定性および伝導性に決定的な影響を与える金属と分子の接合界面に着目した。これまでのほとんどの研究において、金属と分子の接合界面には Au-S が用いられてきた。Au-S は安定な共有結合を形成するが、電気的な接続は悪く、抵抗として作用してしまうという課題があった。我々は STM や自作の装置(MCBIJ)を用いて、新規金属—分子接合部位の開拓を行った。その結果、Pt-S をはじめとする 20 種類以上の接合部位の開拓に成功した。電極を Au から Pt などの遷移金属にすることで、単分子接合の安定性、伝導性が向上することを明らかにした。また、ベンゼンや C₆₀ などの π 共役分子を電極に直接接続することで、単分子接合が金属単原子接合と同程度の極めて高い伝導性を示すことに明らかにし、direct binding 法を新たに開拓した[2]。

原子・電子構造解析： 単分子接合研究における大きな課題は、架橋した分子を直接観測することが難しいことである。多くの研究では接合破断時の電気伝導度変化から、単分子接合の伝導度を議論している。このため、実験の再現性を含め課題が多い。我々は、非弾性トンネル電子分光(IETS)を用いた架橋分子種の規定法、ショットノイズと電気伝導度の同時計測を用いた架橋分子数の決定法を新たに開拓した。一例としてピラジン単分子接合スイッチの例を示す。図 2 は Pt 電極間距離を変調させた際の、ピラジン単分子接合の電気伝導度変化である。電極間距離を変調させることで、分子が斜めに架橋した高伝導度状態、そして、分子が水平に架橋した低伝導度状態の 2

値の間をスイッチした。2つの状態における単分子接合の構造は IETS, 伝導度計測、理論計算により決定し、スイッチングのメカニズムを解明できた。以上は超高真空、極低温における実験であるが、最近では金属ナノギャップ間に形成される光増強場を利用した SERS を用いることで、室温にて単分子接合のダイナミックな動きを捉えることにも成功している。

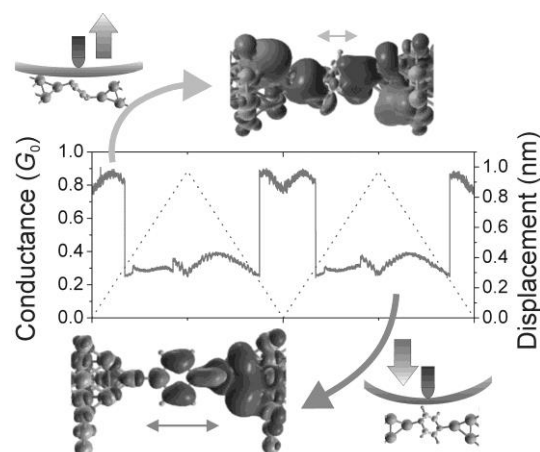


図 2. Pt 電極に架橋したピラジン単分子を利用した単分子スイッチ

新規物性探索: 単分子接合研究における大きな目標は単分子接合に特徴的な物性を発現することにある。我々は、バルクで絶縁体であるベンゼンが、単分子接合では金属並の伝導性を示すことや、バルクで不活性な Au が単原子接合では特異的に水素を解離吸着することなどを明らかにしてきた。最近では、以上の単分子計測技術を用いて、電子輸送の基礎過程を解明する研究にも展開している[3]。図3に示すように π 分子を積層させた π スタック超分子を用いることで π 分子間の電子輸送過程を、また Au イオンを内包した Au イオンクラスターを用いることで金属イオンワイヤ内の電子輸送過程を単原子・単分子レベルで解明することにも成功している。

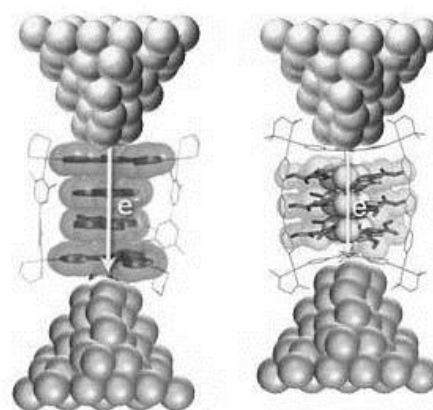


図 3. π スタック単分子接合およびイオンワイヤ

謝辞: 単分子接合の研究は北海道大学理学研究院化学部門村越敬教授のもとで、はじめた研究である。共同研究者の村越教授および研究室の学生、ライデン大学 Ruitenbeek 教授、東京大学藤田誠教授、東京大学渡邊聡教授、多田朋史准教授、東京工業大学理工学研究科化学専攻の学生に謝意を申し上げる。

参考文献

- [1] M. Kiguchi, S. Kaneko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 2253 – 2267 (2013).
- [2] M. Kiguchi, J. M. van Ruitenbeek *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 101, 046801 (2008).
- [3] M. Kiguchi, M. Fujita, T. Tada, S. Watanabe *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed* 50, 5708-5711 (2011), *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 6202-6205 (2013).

Ni ナノ粒子/多孔性配位高分子複合体の新規合成法とその物性

(京大院理¹・JST-CREST²・九大 CMS³・阪府大院理⁴・九大院工⁵) ○向吉恵¹, 小林浩和^{1,2},
山田鉄兵³, 前里光彦¹, 久保田佳基⁴, 山本知一^{2,5}, 松村晶^{2,5}, 北川宏^{1,2}

Novel Synthetic Method for Hybrid Materials of Ni Nanoparticle/Metal-Organic Framework

(Kyoto Univ., JST-CREST, IRCMS, Osaka Pref. Univ., Kyushu Univ.)

OMegumi Mukoyoshi, Hirokazu Kobayashi, Tepei Yamada, Mitsuhiko Maesato,
Yoshiki Kubota, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Hiroshi Kitagawa

【緒言】

金属イオンと有機配位子の自己集積によって組み上がる多孔性配位高分子(PCP/MOF)は、規則的なナノ細孔を持ち、さまざまなガスを大量かつ選択的に吸着できる特長を有することから、特にガスの貯蔵・吸着材として応用が期待され、精力的に研究がなされている。一方、金属ナノ粒子は MOF とは異なるガス吸着能や高い触媒活性を有することから、金属ナノ粒子と MOF を組み合わせた複合体は、これまでの材料にない新たな機能発現や目的に合わせた反応触媒として期待されている。現在、金属ナノ粒子/MOF 複合体を作製する手法について多くの研究がなされているが、金属ナノ粒子が MOF の内部に高密度で分散し、かつ MOF と直接接触した複合体を得るには何段階も複雑な手順を踏む必要があった。本発表では、MOF の熱分解により、簡便に Ni ナノ粒子/MOF 複合体を作製する方法を見出したので報告する。

【実験】

Ni イオンを含む Ni₂(dhtp)(H₄dhtp = dihydroxyterephthalic acid)を前駆体 MOF として用い、水熱合成法により合成した Ni₂(dhtp)を真空下で加熱することで複合体を作製した。粉末 X 線回折(XRD)測定により、得られた試料の構造を調べた。透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型透過電子顕微鏡(STEM)およびエネルギー分散型 X 線分光(EDX)測定により、得られた試料の観察を行った。さらに、窒素吸着等温曲線および磁化率測定を行った。

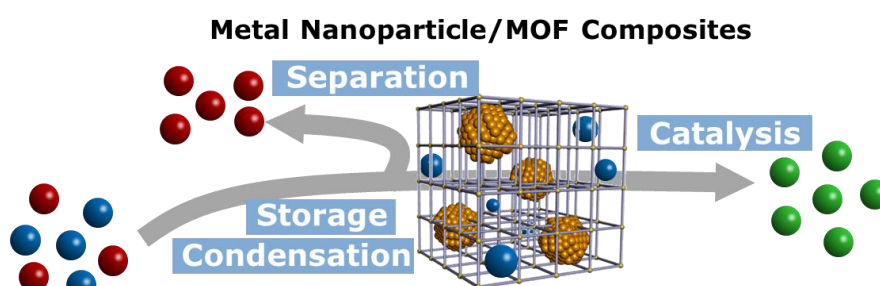


図1 金属ナノ粒子/MOF 複合体の機能

【結果と考察】

得られた試料の XRD パターンを図 2 に示す。加熱後の試料には、Ni₂(dhtp)と fcc 構造の Ni ナノ粒子に由来する回折パターンがそれぞれ観測された。Rietveld 解析により、Ni ナノ粒子の結晶子サイズは 5.3 nm と見積もられた。TEM 像から得られた粒子の平均粒径を算出すると 4.3 ± 1.4 nm であり(図 2 inset)、XRD 測定結果とほぼ一致していることがわかった。

元素マッピングを行った結果を図 3 に示す。MOF に由来する C 元素は試料全体に渡って均一に観測されたのに対し、MOF と Ni ナノ粒子の両方に由来する Ni 元素の分布は濃淡がついて観測された。これらの結果は、MOF 内部に高分散化した Ni ナノ粒子が形成していることを示唆している。さらに、加熱温度や時間を変えることにより、Ni ナノ粒子のサイズや Ni ナノ粒子と MOF の組成比を制御できることもわかった。

得られた複合体の有孔性を調べるため、77 K において窒素吸着等温曲線測定を行った。その結果を図 4 に示す。MOF のみでは低圧側でマイクロ孔に由来する吸着挙動

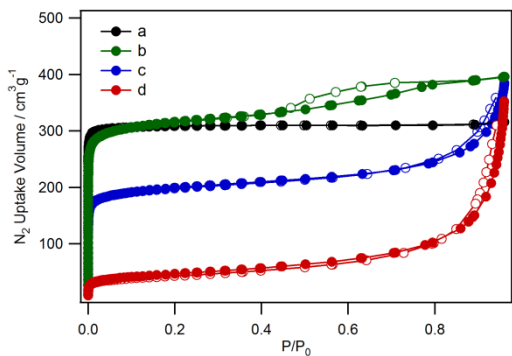


図 4 Ni ナノ粒子/MOF 複合体の窒素吸着等温曲線 ((a)Ni₂(dhtp) 、(b)300 °C 加熱後、(c)350 °C 加熱後、(d)400 °C 加熱後)

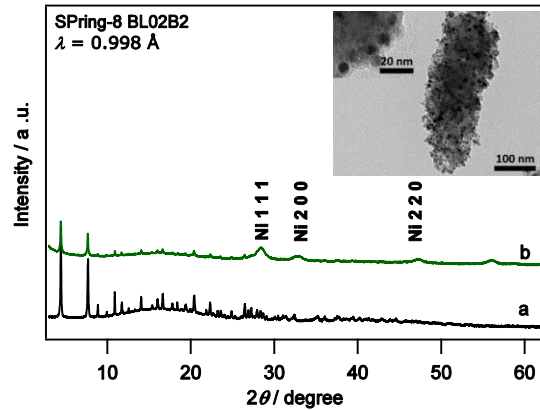


図 2 Ni ナノ粒子/MOF 複合体の XRD パターン ((a)Ni₂(dhtp)、(b)Ni ナノ粒子/MOF 複合体)と TEM 像

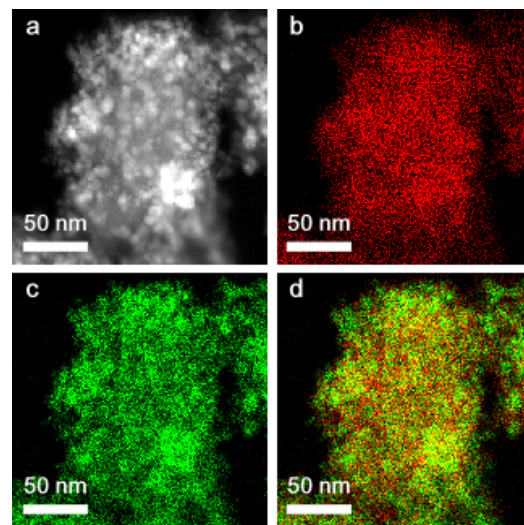


図 3 Ni ナノ粒子/MOF 複合体の HAADF-STEM 像(a)、STEM-EDX(C 成分; (b)、Ni 成分; (c)、b と c の重ね合わせ; (d))

が観測されたが、Ni ナノ粒子の生成に伴いこの窒素吸着量は減少した。これは MOF の分解により Ni ナノ粒子が形成したことに起因している。さらに、一部の複合体にはマクロ孔に由来する吸着挙動も観測され、MOF の分解によってマクロ孔が形成されることも示唆された。また、磁化率測定から、得られた複合体は Ni のナノ粒子に特徴的な磁性を有することがわかった。詳細については当日報告する。

2C-09

シリコン表面上に担持形成した サブナノ白金クラスターディスクの熱安定性と高温での挙動 (コンポン研究所¹、豊田工大²) ○福井信志¹、安松久登²

Thermal stability and behavior of Pt cluster disk constructed on silicon substrate

(Genesis Research Institute Inc.¹, Toyota Technological Institute²)

○ Nobuyuki Fukui¹, Hisato Yasumatsu²

[序] 数個から数十個の金属原子から成るクラスターは、バルクないし分子とも異なる原子間距離や配置を取るため、その電子状態も特異である。従って、気相中におけるサイズ制御技術を駆使した機能性の探索や、液相における簡便な大量合成法の開拓が盛んに行われている。一方、クラスターの持つ機能性の実用化のためには、固体表面上への担持が最適な手法の一つであり、機能動作時においても安定で強固に固着した環境が必要である。

走査トンネル顕微鏡 (STM) は、局所電子密度分布を直接観察できるため、クラスターの担持状態を評価するのに最適な分析手法の一つである。我々は、白金クラスターがシリコン(111)-7x7 表面上に担持された系に着目している[1]。この系では、白金原子間距離は最密充填距離と等しく、シリコン原子と白金原子がシリサイド結合で固定された単原子層ディスクであることが、実験と理論計算により明らかになっている[5]。従って、多点にて強固に基板に固定されている。さらに、このクラスターディスクは電荷分極しているため[1-4]、そこに誘起される高い局所電場を活かした触媒への展開を目指し、高温での安定性を調べている。

昨年の本会において、白金 30 量体から形成された白金クラスターディスクを加熱したときの形状の変化と耐熱性について発表した。超高真空下、673 K の加熱では、加熱履歴によらず、その形状や密度に有意な変化が認められないため、少なくともこの温度領域までは安定であることを見出した。しかしながら、より高温環境では、ディスクの崩壊物により表面が覆われてしまったため、その詳細は不明であった[5]。本発表では、崩壊物の影響を抑制可能な、低密度にて担持した表面に対する STM 観察を通じて、クラスターディスクの安定性とクラスターと表面の高温下の挙動について議論する。

[実験] マグネトロンスパッタ型クラスターイオン源にて白金クラスターイオンを生成し、四重極質量フィルターにより Pt₃₀⁺を選別した。これを超高真空中にて、シリコン(111)-7x7 表面に約 30 eV のエネルギーで衝突させた。クラスターイオン電流の

時間積分により、担持量の絶対値を求めた。

同一試料に対して、STM 室内に設けた加熱装置での抵抗加熱を行った後に室温まで放冷し STM 装置に搬送、室温観察を繰り返した。

【結果と考察】 693 K 以上の加熱において、Pt₃₀⁺の担持量よりも多くの表面付着物が観察された。このことから、表面、クラスター共に安定で存在できるクラスターディスクとしての閾温度が、これまでの報告値である 673 K 程度であること確認できた。

図 1、2 に、STM 観察結果から見積もられたクラスターディスクおよび表面付着物の高さとその直径分布の加熱による変化を示した。表面形成物の高さ分布は、高温になるにつれ高くなる方にシフトしたのに対し、直径分布は、顕著な変化を示さなかった。シリコン表面上に形成した白金蒸着膜において、673 K にて、表面上のシリコン原子が白金膜表層まで拡散し、白金シリサイド層が最上層に形成すると報告されている [6]。本実験により観察された高さの増加も、同様の機構で、表面シリコン原子が、クラスターディスク内に溶け込んだためであると考えている。すなわち、ナノサイズの白金シリサイド単原子層膜を作成する方法を示している。

より高温におけるクラスター担持表面の変化については、当日発表する。

【参考文献】

- [1] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **123**, 124709(2005).
- [2] H.Yasumatsu *et al.*, *Phys. Stat. Solidi B*, **6**, 1193(2012).
- [3] H.Yasumatsu *et al.*, *J.Chem.Phys.* **124**, 014701(2006).
- [4] H.,Yasumatsu *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279 (2010).
- [5] N.Fukui and H.Yasumatsu., *Eur.Phys.J.D.*, **63**, 81 (2013)
- [6] A.Wawro *et.al.*, *Phys.Rev.B* **72**, 205302 (2005)

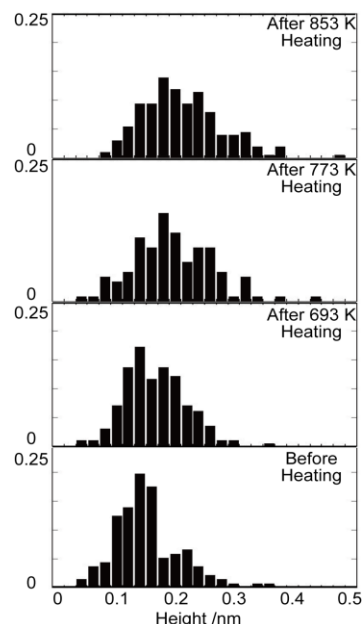


図 1：表面付着物の高さの温度による変化

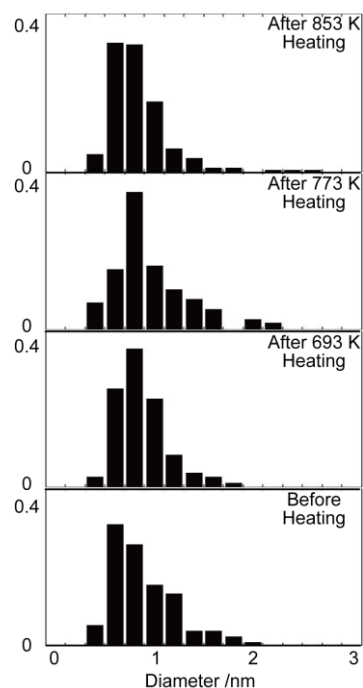


図 2：表面付着物の直径の温度による変化

2C10

シリコン表面に担持された単一サイズ白金サブナノクラスターディスクの特異的触媒特性

(豊田工大¹・コンポン研²) ○安松久登¹、福井信志²

Catalytic activity specific to uni-size Pt subnano cluster disk constructed on Si surface

(Toyota Tech. Inst.¹ and Genesis Res. Inst., Inc.²)

○Hisato Yasumatsu¹, Nobuyuki Fukui²

【序】 サイズ（構成原子数）が百個程度以下の金属クラスターは直径が 1 nm 以下（サブナノ空間）であるため、その価電子が支配する化学特性に顕著な量子サイズ効果が表れる。このようなクラスター固有の特性を活用して新奇な機能を引き出す研究が 10 年ほど前から活発になっている[1]。幅広い機能を得るには、クラスターの電荷・スピンの量や存在空間を目的に応じて調節する工夫が肝要である。そのためには、クラスターの基板担持、異種原子や配位子の添加などの電子的相互作用を通じた制御が有望である。

我々は、単原子層白金クラスター[2,3]とシリコン表面とのサブナノ界面に電子が蓄積されることを見出した[4,5]。すなわち、半導体のショットキー障壁接合同様な原理により、白金クラスターの 5d 電子がシリコンへ移動して、クラスターとシリコン表面とのサブナノ界面に形成されたショットキー障壁に電子が蓄積される[5]。そこでは酸化還元触媒機能が期待できる。すなわち、酸化・還元とは分子の電子捕獲・放出であるため、豊富な電荷で電荷移動が促進されると、低温での触媒活性や触媒サイクルの繰り返し数（ターンオーバー頻度）の増加、高い被毒耐性などが期待できる。

本発表では、触媒のベンチマークである CO の熱酸化を取り上げ、シリコン表面に担持された白金クラスターディスクのサブナノ電荷による特異的な触媒作用を報告する。

【実験】 マグネトロンスパッタにより白金クラスターイオンを生成し[2]、四重極質量フィルターでサイズ選別した（サイズ領域は 1–82、単一サイズクラスターイオンの強度は 100–500 pA）[6,7]。白金原子あたりの衝突エネルギーを 1 eV に設定してシリコン (111)-7x7 表面に衝撃させることで、単一サイズクラスターを同表面に固定した[2]。クラ

スターの数密度は $1.2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以下であるので、基板上でのクラスターの重なりは無視できる。高感度昇温脱離質量分析法 (TPD) [8]により触媒反応を調べた。同一試料に対して種々の反応原料濃度で TPD 計測を繰り返すことにより、再現性と信頼性の高いデータを得た。このクラスターは 673 K でも安定であることを STM 計測で確かめている[9]。

【結果と考察】 図 1 に、シリコン表面に担持された Pt₃₀ の CO 酸化 TPD スペクトルの ¹³C¹⁶O 暴露量に対する依存性を示す。白金単結晶(111)表面での同反応との比較によりラングミュアー-ヒンシェルウッド機構と結論した。すなわち、130 K では負イオン様酸素分子、270 K で解離吸着した酸素原子が吸着 CO と反応して CO₂ が生成される。解離吸着酸素原子の寄与は ¹³C¹⁶O 暴露量が 0.05 L で飽和するが、負イオン様酸素分子の寄与は 2 L 程度まで増加する。実際に、図 2 に示すとおり、負イオン様酸素分子の反応分岐比は ¹³C¹⁶O 暴露量が 2 L まで増加している。サブナノ界面の負電荷が負イオン様酸素分子の活性効率を高めていると考えられる。この他、このクラスター触媒は、高い CO 被毒耐性を持つことも明らかとなった。

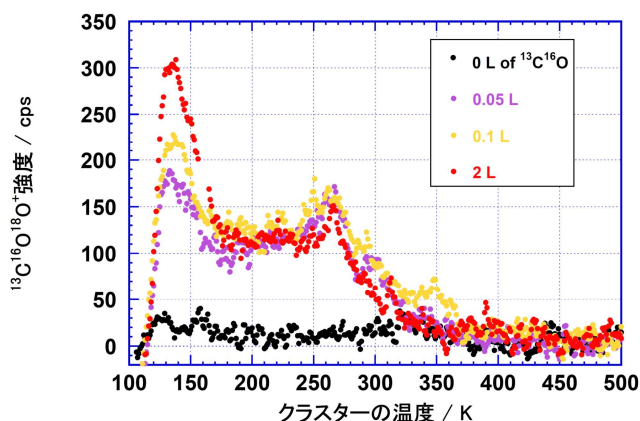


図 1: シリコン表面に担持された Pt₃₀ ディスクで進行する CO の酸化反応における昇温脱離スペクトル。¹⁸O₂ 暴露量は 2 L に固定した。

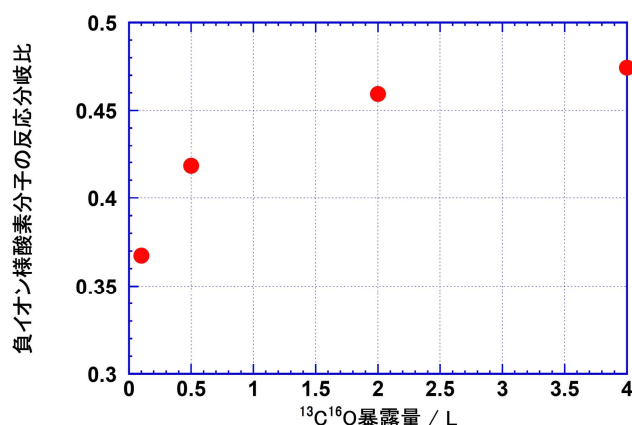


図 2: シリコン表面に担持された Pt₃₀ ディスクの CO 酸化触媒における負イオン様酸素分子の反応分岐比。¹⁸O₂ 暴露量は 2 L に固定した。

参考文献

- [1] 'Nanocatalysis', ed. by U. Heiz and U. Landman, Springer-Verlag (2007).
- [2] H. Yasumatsu *et al.* *J. Chem. Phys.* **123**, 124709/1-9 (2005).
- [3] H. Yasumatsu *et al.* *J. Chem. Phys.* **124**, 014701/1-7 (2006).
- [4] H. Yasumatsu *et al.* *Chem. Phys. Lett.* **487**, 279-284 (2010).
- [5] H. Yasumatsu *et al.* *Phys. Stat. Solidi B* **6**, 1193-1198 (2012).
- [6] H. Yasumatsu, *Euro. Phys. J. D* **63**, 195-200 (2011).
- [7] H. Yasumatsu and N. Fukui, *J. Phys. Conf. Ser.* **438**, 012004/1-8 (2013).
- [8] H. Yasumatsu *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.* **185**, 012057/1-4 (2009).
- [9] N. Fukui and H. Yasumatsu, *Euro. J. Phys. D* **67**, 81/1-4 (2013).