

4P041

## 低アスペクト比マイクロポアデバイスを用いた単一粒子検出

(阪大産研\*) ○有馬 彰秀\*, 筒井 真楠\*, 谷口 正輝\*

### Single-particle detections using low-aspect-ratio micro-pore devices

(ISIR, Osaka Univ.\*) ○Akihide Arima\*, Makusu Tsutsui\*, Masateru Taniguchi\*

E-mail: akihide.arima32@sanken.osaka-u.ac.jp

[序] ナノメートルサイズの細孔（ナノポア）を通るイオン電流計測によって、ポアを通過する物体を1分子レベルで検出する手法は、DNAなどの生体分子の識別やその動的挙動の観察に広く応用されている。この固体ナノポアセンサーの研究において、近年ではその空間分解能の高さからグラフェンナノポアに代表される低アスペクト比ナノポアのセンサー応用に期待が集まっている[1, 2]。一方、我々のグループでは、微細加工技術を用いることで、ポアの直径を検出対象粒子よりも1桁以上小さい超低アスペクト比ポアセンサーを開発し、これを用いて単一粒子の形状認識や電氣的トラップへの応用に向けた研究を展開してきている[3]。今回は、超低アスペクト比構造を有する  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ポアデバイスを用いてイオン電流計測による単一粒子検出を行い、イオン電流応

答に現れる粒子表面の表面電荷状態の影響を調べた。

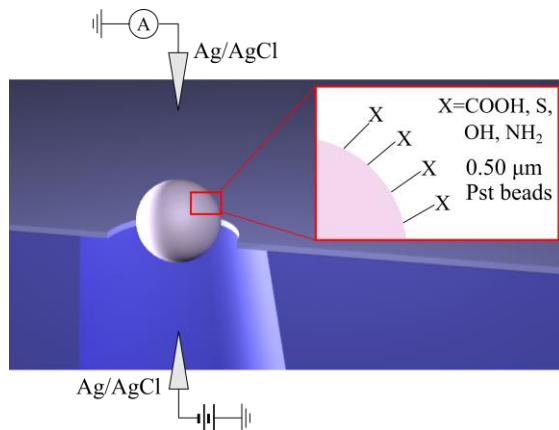


図1 低アスペクトマイクロポアデバイスと単一微粒子

[実験]  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜 (厚さ 50 nm) で両面が被覆された Si ウェハ (厚さ 0.5 mm) 上の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜を反応性イオンエッチング法により部分的に除去した後、KOH 水溶液を用いた Si(110) の異方性エッチングにより  $\text{Si}_3\text{N}_4$  メンブレンを作製した。続いて、電子線描画法を用いてマイクロポア ( $\phi = 0.7 \mu\text{m}$ ) を描画し、反応性イオンエッチン

グ法によりこの部分の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  を掘削することで、低アスペクト比ポア構造をメンブレン中に作製した。このウェハとポリジメチルシロキサン (PDMS) で作製した流路を組み合わせたデバイスで、単一粒子検出実験を行った。検出実験では、Ag/AgCl 電極を用いて一定電圧  $V_{\text{ion}}$ のもと、表面修飾が異なる粒径  $d = 0.5 \mu\text{m}$  のポリスチレンビーズ分散溶液 (溶媒: TE バッファ, pH 8.0) について、ポアを流れるイオン電流  $I_{\text{ion}}$  の時間変化を計測した。

[結果と考察] イオン電流のスパイク状の低下が観測された。この電流シグナルの時間幅とピーク高さの値として  $t_d$  と  $I_p$  を抽出し、その分布を調べた (図 2)。ヒストグラムから得られたピークの値  $I_{Pst}$  と半値幅を図 3 にまとめた。また、表 1 には表面修飾の異なる粒子のゼータ電位を示した。

$I_{Pst}$  は計算により求めたポアを粒子が通過した際に得られる値よりもかなり小さな値が得られた。このことより、本実験において粒子はポア近傍まで電氣的に引きつけられるが、ポア壁面に生じる電気浸透流による抗力のため、粒子は通過することができていないと考えられる。その場合、粒子表面の負電荷量が大きいほど、粒子はより大きな電気泳動力を受けるため、より長い時間ポア近傍に滞在すると予測できる。実際に、 $t_d$  の分布を比較すると、最もゼータ電位の小さい NH<sub>2</sub> 修飾された粒子において、粒子の滞在時間が若干長くなっている傾向が観測された。さらに、シグナルの高さを調べたところ、粒子の粒径が同じであるにも関わらず、表面修飾の異なるそれぞれの粒子において、異なる  $I_p$  の分布が得られたことから、低アスペクト比ポアセンサーでは、粒子の体積だけでなく、その表面電荷密度の違いがイオン電流応答に影響することが分かった。この結果は、低アスペクト比マイクロポアデバイスにより粒子表面電荷状態の識別が可能であることが示唆された。

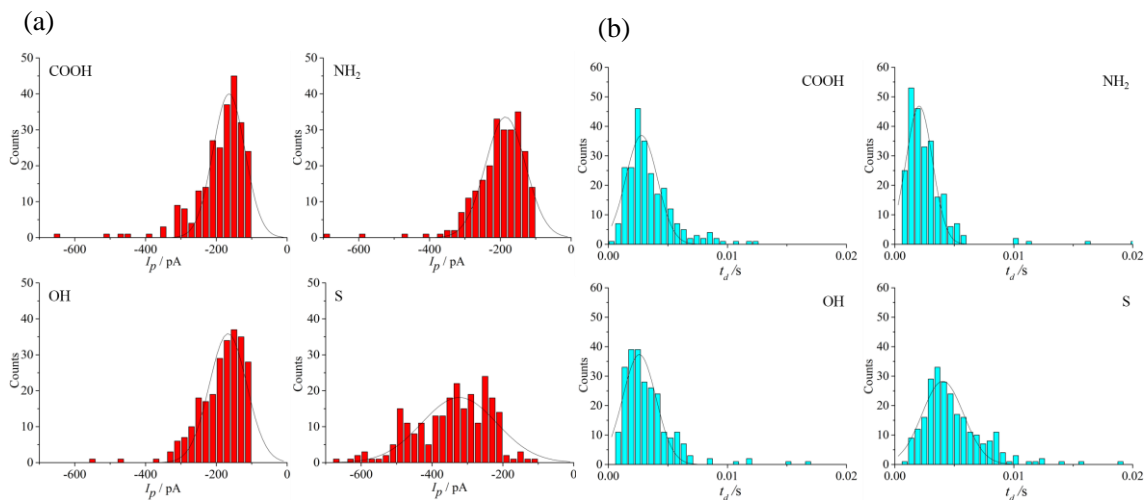


図2 シグナルのピーク値と時間のヒストグラム (a)ピーク値 (b)時間

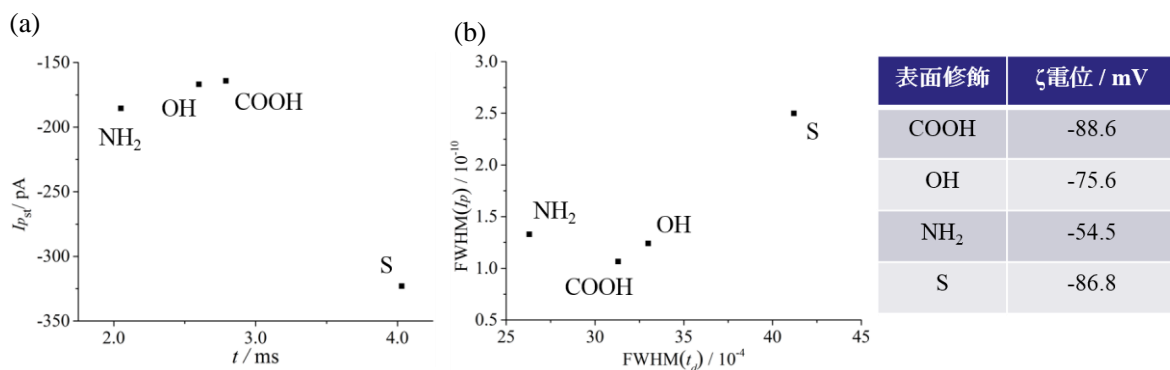


図3 (左)各粒子における (a)ヒストグラムのピーク値 (b)半値幅  
(右)表面修飾によるζ電位の違い

- [1] M. Tsutsui et al., *ACS Nano*, 6, 3499 (2012) [2] M. Davenport et al., *ACS Nano*, 6, 8366 (2012)  
[3] M. Tsutsui et al., *Appl. Phys. Lett.*, 103, 013108 (2013).

## 4P042

### パルスマグネトロンスパッタリング法を用いた アルミニウム-ホウ素複合ナノクラスターの生成

(慶大理工<sup>1</sup>・JST-ERATO<sup>2</sup>) ○永瀬 友美<sup>1</sup>、菅彰 一郎<sup>1</sup>、赤塚 紘己<sup>1</sup>、張 初航<sup>1,2</sup>、  
角山 寛規<sup>1,2</sup>、中嶋 敦<sup>1,2</sup>

Generation of aluminum-boron binary nanoclusters based on high power impulse magnetron sputtering  
(Keio Univ.<sup>1</sup>, JST-ERATO<sup>2</sup>) ○Tomomi Nagase<sup>1</sup>, Shoichiro Suga<sup>1</sup>, Hiroki Akatsuka<sup>1</sup>, Chuhang Zhang<sup>1,2</sup>,  
Hironori Tsunoyama<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

【序】アルミニウムとホウ素からなる複合ナノクラスター ( $Al_nB_m$ )では、その負イオンにおいて、 $Al_{12}^-$  の正 20 面体ケージ内に B 原子が内包された 13 量体 ( $Al_{12}B^-$ ) や 23 量体といった幾何的、電子的に安定な魔法組成が知られている [1]。24 量体以上のサイズにおいても、純粋な Al ナノクラスター負イオンで見られる 35, 37 量体といった魔法数の存在が考えられるが、従来用いられてきたレーザー蒸発法では 30 量体以上のナノクラスターの生成が困難であるため、その領域での魔法組成は明らかにされていなかった。一方、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HiPIMS 法) では、高質量ナノクラスターの生成が可能である。本研究では、HiPIMS 法を Al-B 複合系に適用し、広範囲のサイズ領域 (5~65 量体) においてナノクラスターの生成に成功した。さらに、酸素ガスとの反応性から  $Al_nB_m$  ナノクラスターの安定性を調べた。

【実験】MSP 源に Al と B を含む円形ターゲットを取り付け、ターゲット近傍から Ar ガス (100~300 sccm) を導入した。パルス放電によりターゲットをスパッタし、原子や原子イオンを生成した。成長セル内に液体窒素で冷却した He ガス (40~400 sccm) を導入し、生成した原子を He 雰囲気下で凝集させナノクラスターを生成した。成長セル内の圧力は Ar ガス・He ガス流量に応じて 10~40 Pa まで変化する。生成したナノクラスターを差動排気された真空槽へ導き、質量分析計でサイズ分布を測定した。DC-MSP 法には、アーク制御された電源を用い、定電力モードで制御した。HiPIMS 法にはアーク制御された変調パルス電源を用い、パルス長 (~1 ms) やピーク出力 (~4 kW)、繰り返し周波数 (~100 Hz) を調節することで生成条件の調整を行った。酸素ガスとの反応は、成長セル直後でクラスタービームに対して直交方向から酸素ガスを導入 (2~200 sccm) することで行った。反応性は酸素ガス導入前後の強度比から見積もった。

【HiPIMS 法によるナノクラスター生成】HiPIMS 法により生成したナノクラスターの負イオン質量スペクトルを図 1 に示す。全てにおいてアルミニウムナノクラスター  $Al_n^-$  および B を 1 つ含む Al-B 複合ナノクラスター  $Al_nB^-$  の系列が主に観測された。また、B を 2 つ含む  $Al_nB_2^-$  系列もわずかであるが観測された。DC-MSP 法の場合には、どのような Ar 流量や電力の条件においても質量数 500~1200 のナノクラスターが主に生成するのに対して、HiPIMS 法では、繰り返し周波数を変化させることで、サイズを制御することができた。30 Hz では主に質量数 500 以下のナノクラスターが生成し (図 1(a))、繰り返し周波数を上げていくと徐々にクラスターサイズが高質量側へ移り、繰り返し周波数 100 Hz では質量数 1000 付近のナノクラスター主に生成した

(図 1(b), (c))。このように HiPIMS 法では、繰り返し周期などの制御因子を変化させることで、数量体から 60 量体程度まで連続的にサイズを制御することができる。一方、レーザー蒸発法で観測されている  $\text{Al}_{13}$ 、 $\text{Al}_{23}$  といった魔法数ナノクラスターの強度は特に強く観測されていない。これは、生成したナノクラスターが原子の蒸発などによって解離することが抑えられているためであり、ナノクラスターの内部温度が十分に冷却されていることを示している。

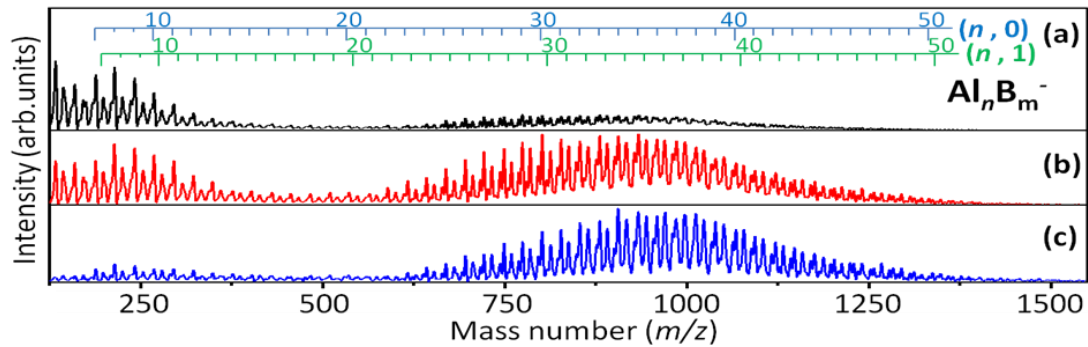


図 1. HiPIMS 法により生成した  $\text{Al}_n\text{B}_m^-$  ( $m=0, 1$ ) ナノクラスター負イオンの質量スペクトル。生成条件は、Ar 流量: 130 sccm, He 流量: 60 sccm, ピーク出力 1.0 kW, 繰り返し周波数 (a) 30 Hz, (b) 50 Hz, (c) 100 Hz

【酸素との反応における安定性】酸素ガスとの反応性からサイズ・組成ごとの安定性を調べた。図 2a に酸素ガス導入前後における  $\text{Al}_n\text{B}_m^- = (n,m)$  ( $n \leq 25$ ) ナノクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。この質量範囲では、酸素導入後に酸素原子が付加したイオンの系列は確認されず、全体のイオン強度が減少する中で、全原子数 ( $n+m$ ) が 13, 23 の強度は強く観測された。図 2b に、酸素ガス導入前後における各ナノクラスターイオンの強度比のサイズ変化を示す。純粋な Al ナノクラスター負イオンについては、13 および 23 量体の反応性が低く、先行研究の結果[2] と対応している。B 原子を含む 13 量体では、B 原子を 1 個含む(12,1) ナノクラスターの反応性が低い一方で、B 原子を 2 個含む(11,2)では反応性が高い。これは (12,1) では B 原子が中心に位置し不活性であるのに対して、(11,2) では 2 つ目の B 原子が表面に位置するために活性となるためと考えられる。B 原子を含む 23 量体では、(22,1), (21,2) ともに反応性が低く、2 個の B 原子がクラスター内部に位置していることを示唆している [3]。

30 量体以上については、全原子数が偶数の場合に反応性が高く、奇数の場合に低く観測された。HiPIMS 法により高質量ナノクラスターの生成が可能となったため、今後は高質量領域の魔法組成ナノクラスターの探索を進めていく。

30 量体以上については、全原子数が偶数の場合に反応性が高く、奇数の場合に低く観測された。

HiPIMS 法により高質量ナノクラスターの生成が可能となったため、今後は高質量領域の魔法組成ナノクラスターの探索を進めていく。

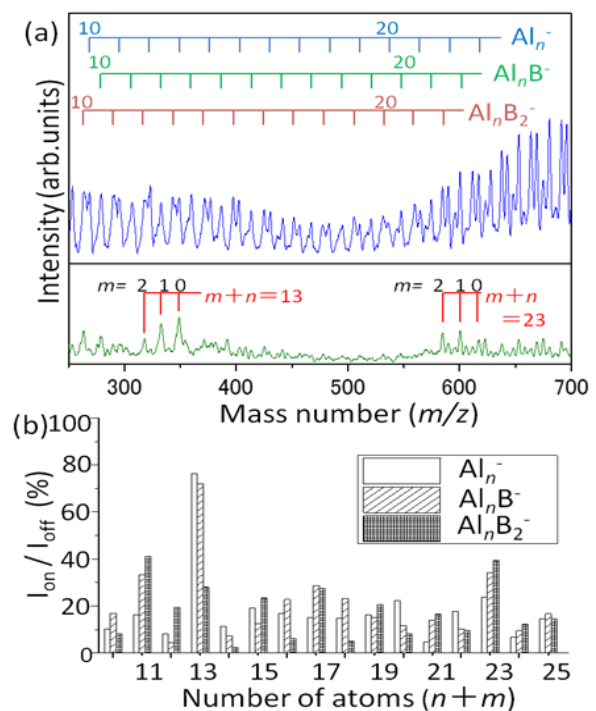


図 2. (a) 酸素ガス導入前後の  $\text{Al}_n\text{B}_m^-$  ( $m=0, 1, 2$ ) ナノクラスター負イオンの質量スペクトル。(上段が酸素ガス導入前、下段が 104 sccm 導入後) (b) 酸素ガス導入前後の各ナノクラスターのピーク強度比 (%)

[1] A. Nakajima et al., *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 239 (1991)

[2] R. E. Leuchtner et al., *J. Chem. Phys.*, **94**, 1093 (1991)

[3] T. Iwasa and A. Nakajima, *Chem. Phys. Lett.*, 印刷中

## 高分子薄膜中に分散させた単一ナイルレッド分子の発光挙動

(京工織大院) ○玉城勇氣, 町田真二郎, 池田憲昭

### Fluorescence behavior of single Nile Red molecule dispersed in polymer thin films

(Kyoto Inst. of Tech.) ○Yuki Tamashiro, Shinjiro Machida, Noriaki Ikeda

#### 【序】

Nile Red (NR)は、励起状態における分子内電荷移動のために、大きなソルバトクロミズムを示す。高分子薄膜中にNR分子を分散させた場合、各分子は固有の微環境に置かれているため、それぞれその周囲環境を反映した発光挙動を示す。

しかし、従来の集団測定では、平均の発光挙動を観測することはできても、個々の分子の振る舞いまでは測定することが

できない。単一分子分光法は、一分子からの発光を検出することができる手法であり、集団測定では平均化されて観測できない現象（蛍光強度の揺らぎや明滅現象）を測定することができる。すなわち、単一分子をプローブとして分光測定することで、ナノ環境の時間的および空間的不均一性を観測することができるのである。そこで本研究では、周囲環境に敏感な蛍光性色素分子であるNRを様々な高分子薄膜中に分散させ、その発光挙動について単一分子分光法を用いて観測することにより、高分子薄膜中の高分子微環境ダイナミクスを評価した。

#### 【実験】

高分子媒体としてpoly(alkyl methacrylate); PMMA(R= methyl), PEMA(R= ethyl)を用いた。各高分子薄膜中にNRを希薄に分散させ、単一分子として孤立させた。単一分子分光測定には、励起光源としてフェムト秒パルスレーザー(励起波長488 nm, 周波数8 MHz)を組み込んだステージ走査型共焦点蛍光顕微鏡を用い、単一Nile Red分子からの発光を2台のアバランシェフォトダイオード(APD)で検出することにより、蛍光強度および蛍光寿命の経時変化を測定した。また、片側のAPDの直前に600 nmロングパスフィルターを挿入し、2台のAPDのカウント比を算出することにより、600 nm以上の波長をもつスペクトル成分の割合( $r_{>600}$ )およびその経時変化も測定した。

#### 【結果と考察】

Fig. 2 に、PMMA 中での単一 NR 分子の蛍光強度および 10000 光子毎に解析した蛍光減衰曲線の時定数の経時変化の例を示す。PMMA 中では、強度と寿命が一定であったもの(Fig. 2a)が全測定分子の約半数を占めていたが、その他にも強度と寿命が時間とともに揺らぐものや off-state を示すものなどが観測された。その中でも特徴的な挙動として、Fig. 2b に示すように、強度が高くなるときに寿命が短くなるような揺らぎを示す分子が観測された。強度と寿命がともに揺らぐ場合、それらは同様の増減(正の相関)をするのが一般的であり、このような挙動の報告例は少ない。

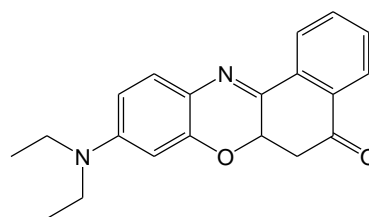


Fig. 1 Chemical structure of Nile Red.

ここで、蛍光量子収率 $\phi_f$ および蛍光寿命 $\tau_f$ は次式で表される。

$$\phi_f = k_f \tau_f \quad (1)$$

$$\tau_f = \frac{1}{k_f + k_{fn} + k_{isc}} \quad (2)$$

$$\left( \begin{array}{l} k_f : \text{輻射過程の速度定数} \\ k_{fn} : \text{無輻射過程の速度定数} \\ k_{isc} : \text{項間交差の速度定数} \end{array} \right)$$

上式より、このような挙動を示す分子では、その周囲微環境の経時変化が、蛍光輻射過程の速度定数 $k_f$ の揺らぎとして反映されていると考えられる。

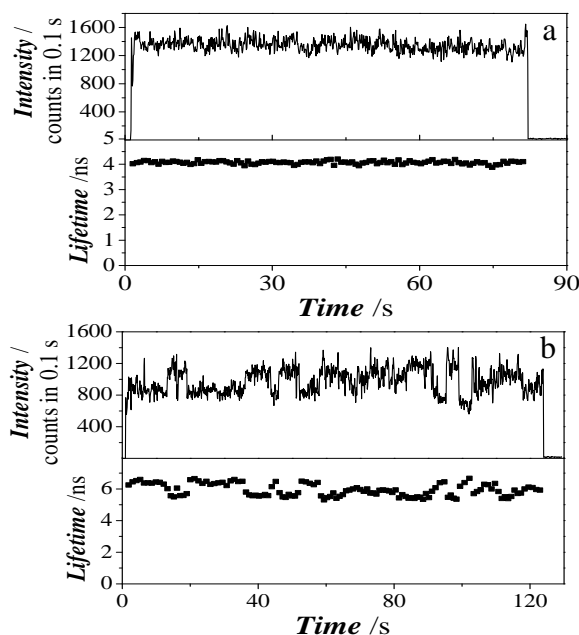
このように、強度と寿命の間に負の相関を示しながら揺らぎを示す分子は、PMMA 薄膜中で観測した 53 分子中 5 分子、PEMA 薄膜中で観測した 50 分子中 10 分子であった。ガラス転移温度の低い PEMA 中の方が多く観測されたことより、ポリマーマトリックスの分子運動が輻射過程の速度定数の揺らぎに影響を及ぼしていると考えられる。

また、600 nm 以上の発光成分の割合( $r_{>600}$ )は、ほぼ全ての分子において測定中一定値を示し、その値は分子毎に異なっていた。これは、各分子で蛍光スペクトルは異なるが、スペクトル変動は起きていないことを意味している。Fig. 3 に、PMMA 中での単一 NR 分子の  $r_{>600}$  のヒストグラムを示す。膜厚の低下に伴い、 $r_{>600}$  の分布が高い値にシフトしていることが見て取れる。これは、膜厚の低下と共に、ガラス基板と相互作用する分子の割合が増加した（すなわち高極性である基板と相互作用する NR 分子はより長波長の発光を示す）ためと考えられる。

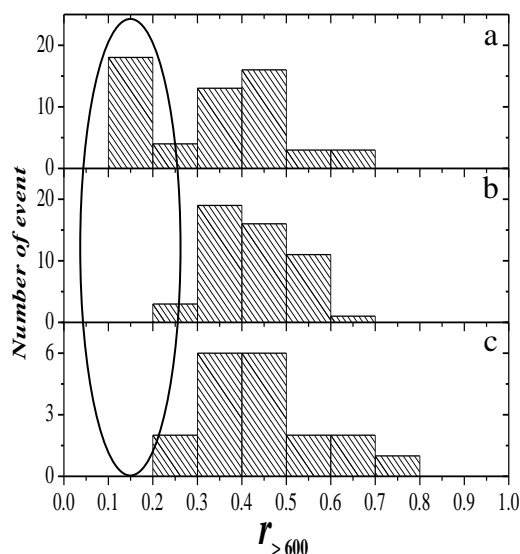
今後は、異なるポリマー中における単一 NR 分子の発光挙動の測定を行い、当日結果を報告する。

#### 【引用文献】

- 1) N. Sarkar, K. Das, D. N. Nath, K. Bhattacharyya, *Langmuir* **1994**, 10, 326-329
- 2) B. Araoz, D. Tauber, C.V. Borczykowski, P. F. Aramendia, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 7573-7580
- 3) A. Shundo, Y. Okada, F. Ito, K. Tanaka, *Macromolecules* **2012**, 45, 329-335



**Fig. 2** Typical time traces of fluorescence intensity and lifetime of single NR in PMMA.



**Fig. 3** Frequency histograms of  $r_{>600}$  of NR in PMMA. film thickness: (a)100 nm (b)30 nm (c)10 nm

## サイズ選別した貴金属ナノクラスターの酸化膜表面へのソフトランディングとその触媒作用

(慶大理工<sup>1</sup>, JST ERATO<sup>2</sup>)

○関屋洋希<sup>1</sup>, 小林諒太<sup>1</sup>, 角山寛規<sup>1,2</sup>, 中谷真人<sup>1,2</sup>, 江口豊明<sup>1,2</sup>, 中嶋敦<sup>1,2</sup>

## Catalytic activity of size-selected noble metal nanoclusters soft-landed on metal oxide surfaces

(Keio Univ.<sup>1</sup>, JST ERATO<sup>2</sup>)

○Hiroki Sekiya<sup>1</sup>, Ryota Kobayashi<sup>1</sup>, Hironori Tsunoyama<sup>1,2</sup>, Masato Nakaya<sup>1,2</sup>,  
Toyoaki Eguchi<sup>1,2</sup>, Atsushi Nakajima<sup>1,2</sup>

【序】金属ナノクラスターは、その構成原子数(サイズ)によって触媒活性が著しく変化する[1]。この性質を利用して金属ナノクラスターを触媒へと展開する上では、単一サイズのナノクラスターを解離・凝集を抑制しつつ基板上に固定化し、ナノクラスターのサイズ特異的な触媒活性を引き出すことが必要である。本研究では、異なる酸化膜表面上に銀ナノクラスターを蒸着し、その担持形態を比較した。その結果、自然酸化膜終端 Si(111)基板表面上ではナノクラスターの凝集が進行したのに対し、SrTiO<sub>3</sub>(100)表面上では 11000 個/μm<sup>2</sup> 以下の蒸着量において凝集せず孤立して担持されていることが明らかとなった。さらに、SrTiO<sub>3</sub>(100)表面上に白金ナノクラスターを担持し、その触媒活性の評価方法について検討した。

【実験】自然酸化膜終端 Si(111)基板については、市販のものを無洗浄で用いた。SrTiO<sub>3</sub>(100)基板は、蒸着の直前に 50% HF 溶液と 40% NH<sub>4</sub>F 溶液の混合液でエッチングすることで清浄化し、TiO<sub>2</sub> 面で終端して使用した[2]。具体的には、HF : NH<sub>4</sub>F : H<sub>2</sub>O = 3 : 7 : 10 の割合で混合したエッチング液(pH4.0)に基板を 2 分間浸漬した。銀ナノクラスターは、マグネトロンスパッタリング法によって生成した後、四重極質量選別器によって Ag<sub>58</sub><sup>-</sup>のみを選別して基板表面上に蒸着した。蒸着時における Ag<sub>58</sub><sup>-</sup>の衝突エネルギーが 0.26 eV/atom 以下になるように、基板に +5 V のバイアス電圧を印加した[3]。ナノクラスターの蒸着密度は、蒸着中に基板を固定する銅製のステージに流れるイオン電流を測定し、時間に対して積算することでイオン量を求め、10 mm 角の基板に全てのイオンが均一に蒸着されたと仮定して見積もった。作製した試料の表面を、真空中にて周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)によって観察し、観測された粒子の密度と平均高さから担持形態を評価した。平均高さは、蒸着前の表面と同様の凹凸をもつ領域を基準に、百個から数百個程度の粒子の高さを測定し、得られた高さ分布をガウス関数でフィッティングすることで求めた。

【結果と考察】図 1 は、清浄化した SrTiO<sub>3</sub>(100)表面の AFM 像であり、0.1 nm 程度の凹凸をもつテラスが、高さ約 0.4 nm のステップを介して広がっているのが分かる。この高さは SrTiO<sub>3</sub>単結晶の(100)面間隔に相当しており、表面が十分に清浄化できていることが確認できた。

図 2 は、Ag<sub>58</sub><sup>-</sup>を蒸着した SiO<sub>2</sub>/Si(111)表面の AFM 像である。蒸着したナノクラスターと思われる

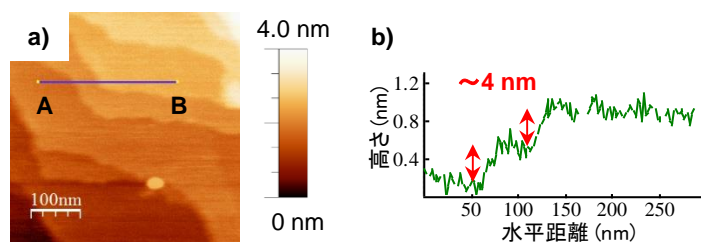


図 1(a)清浄化した SrTiO<sub>3</sub>(100)表面の AFM 像。(b) (a)中の線分 A—B の断面プロファイル。

ドット状の粒子が孤立して多数存在しており、粒子が存在しない部分では、蒸着前と同様の凹凸(0.3 nm 程度)が観測された。

図 3 は、Ag<sub>58</sub><sup>-</sup>を蒸着した SrTiO<sub>3</sub>(100)表面の AFM 像である。少ない蒸着量では、蒸着したナノクラスターと思われるドット状の粒子が列状に観測され(図 3a)、粒子が

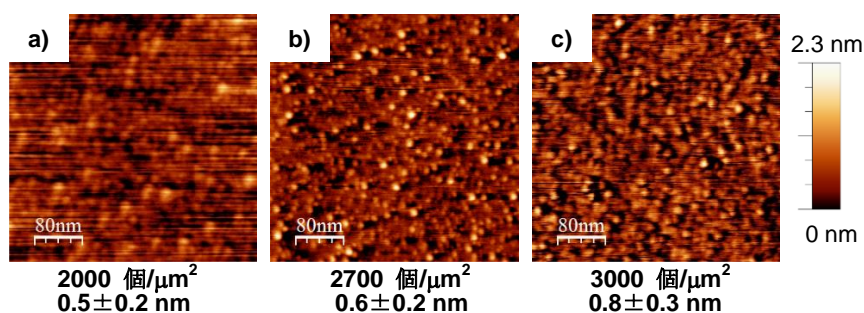


図 2  $\text{Ag}_{58}^-$ を蒸着した  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ 表面の AFM 像。イオン量は、(a) 96 nC, (b) 160 nC, (c) 320 nC である。AFM 像の下に示した値は、観測された粒子の密度と平均高さである。

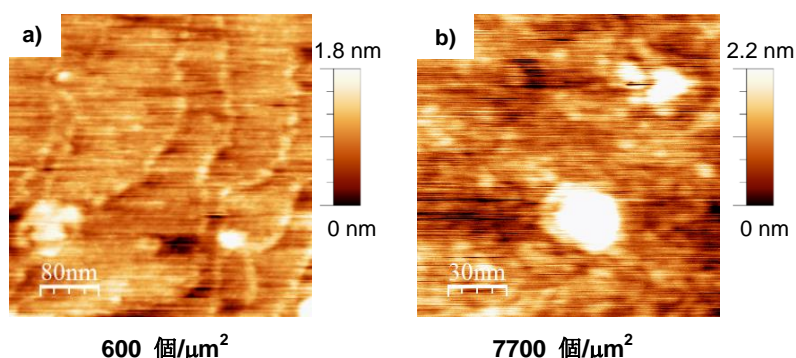


図 3  $\text{Ag}_{58}^-$ を蒸着した  $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面の AFM 像。イオン量は、(a) 18 nC, (b) 170 nC である。AFM 像の下に示した値は、観測された粒子の密度である。

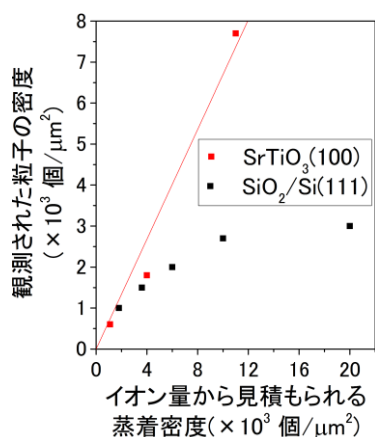


図 4  $\text{Ag}_{58}^-$ の蒸着量と観測された粒子の密度の相関。

に基板外にイオンが散逸したこと、ならびに、クラスターの付着確率が 1 でないことが考えられる。

さらに、分散性良くナノクラスターを蒸着できる  $\text{SrTiO}_3(100)$ 表面を用いて、酸化反応における金属ナノクラスターの触媒活性を評価したところ、1 時間程度の蒸着量で十分な活性評価ができるうえ、ナノクラスター由来の反応特異性が出現した。発表では、蒸着ナノクラスターの触媒活性のクラスターサイズ特異性についても、併せて議論する予定である。

【文献】 [1] U. Heiz, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3214 (1999). [2] M. Lippmaa, *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B* **56**, 111 (1998). [3] 関屋, 角山, 中谷, 江口, 中嶋, 第 6 回分子科学討論会, 3P-068 (2012). [4] B. Yoon, *et al.*, *Science* **307**, 403 (2005).

存在しない部分では、蒸着前と同様の凹凸 (0.1 nm 程度) が観測された。これは、表面上のステップが銀ナノクラスターの捕捉サイトとして働いていることを示唆している。

蒸着量を増すと、観測された粒子の密度が増加し、表面全体がナノクラスターで被覆されていた (図 3b)。図 4 に、 $\text{Ag}_{58}^-$ のイオン量から算出した蒸着密度 ( $\rho_{\text{dep}}$ ) と AFM で観測された粒子の密度 ( $\rho_{\text{AFM}}$ ) の相関を示した。  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  表面上では、 $\rho_{\text{AFM}}$  は  $\rho_{\text{dep}}$  に比例せず、 $\rho_{\text{dep}}$  が増加するにつれ、 $\rho_{\text{AFM}}$  の増加が徐々に緩やかになっていることがわかる。この結果は、蒸着量が増加するにつれて、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$  表面上の銀ナノクラスターは凝集し、島状構造を形成していくことを示唆している。また、蒸着量が増加するにつれ、粒子の平均高さが徐々に増加していることから、銀ナノクラスターは、表面を完全に被覆する前に、高さ方向に凝集するものと考えられる。

一方、 $\text{SrTiO}_3(100)$  表面上では、 $\rho_{\text{AFM}}$  は  $\rho_{\text{dep}}$  に比例して直線的に増加している。AFM で観測された粒子の高さも  $\rho_{\text{dep}}$  によらず一定 (0.3 nm 程度) であることから、この蒸着密度の範囲内では、銀ナノクラスターは凝集せず、孤立して担持されていると考えられる。このように  $\text{SrTiO}_3(100)$  表面においてナノクラスターの凝集が抑制される効果は、 $\text{SrTiO}_3(100)$  表面上に多数存在する酸素欠陥 [4] に基づくものと考えられる。また、 $\rho_{\text{AFM}}$  は  $\rho_{\text{dep}}$  の 6~7 割程度となっている理由は、クラスタービームが広がったため



## モード選択的格子振動励起による有機固体励起状態 ダイナミクスアクションスペクトル分光システムの構築

(京大院・理<sup>1</sup>、東大院新領域<sup>2</sup>)

宮田 潔志<sup>1</sup>、田中 駿介<sup>1</sup>、杉本 敏樹<sup>1</sup>、渡邊 一也<sup>1</sup>、植村 隆文<sup>2</sup>、竹谷 純一<sup>2</sup>、松本 吉泰<sup>1</sup>

### Development of a system for action spectra of excited states dynamics in organic solids by mode-selective non-local phonon excitation

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ.<sup>2</sup>)

K. Miyata<sup>1</sup>, S. Tanaka<sup>1</sup>, T. Sugimoto<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>1</sup>, T. Uemura<sup>2</sup>, J. Takeya<sup>2</sup>, Y. Matsumoto<sup>1</sup>

有機固体では分子がもつ振動の自由度（分子内振動、分子間振動）が電子系と強く結合し、電子励起状態ダイナミクスやキャリア伝導などの電子物性を支配する重要な要因となる。最近、分子間振動（格子振動）がもたらす動的な格子の乱れが有機固体中のキャリア伝導に強く影響しているという理論的予測が報告されているが[1]、電子-振動相互作用が電子物性に与える影響を、実験的に直接明らかにする試みはほとんど行われていない。多くの場合、キャリア移動度等の物性値の温度依存性から、振動励起の影響を調べるアプローチがとられるが、個々の振動モードにおける電子系との結合を個別に評価することは難しい。しかし、微視的機構の解明には電子物性に与える分子内あるいは分子間振動の影響を振動モードごとに評価する手法が必要である。そこで本研究では、超短パルスレーザーを用いてモード選択的に格子振動を励起し、**pump-probe** 分光の光学系と組み合わせることで励起状態ダイナミクスにおける振動励起の影響を実測することを目指した光学システムの構築を行った。

超短パルス列を用いれば、パルス間隔を制御することによりモード選択的な格子振動励起が可能である[2]。本研究では、チタンサファイア再生増幅器の出力の第二高調波(400 nm, 150 fs, 1 kHz, 100 mW)を励起源とする非同軸光パラメトリック増幅器(NOPA)を構築し、その出力を石英ブロックと Mach-Zehnder 型の干渉計を組み合わせた光学系によりパルス列に変換した。このシステムでは、チャープさせた光を 2 つにわけ時間遅延を設けて重ねることにより、350 ~ 600 fs の範囲で周期( $\Delta T$ )を可変なパルス列を生成した[3]。発生したパルス列と単一パルスの相互相関波形の例を図 1 に示す。有機固体の主要な格子振動の周波数に対応する[4]、1 ~ 3 THz の範囲で周波数可変なパルス列光源として機能することが確認できた。さらにこのシステムは、NOPA によって

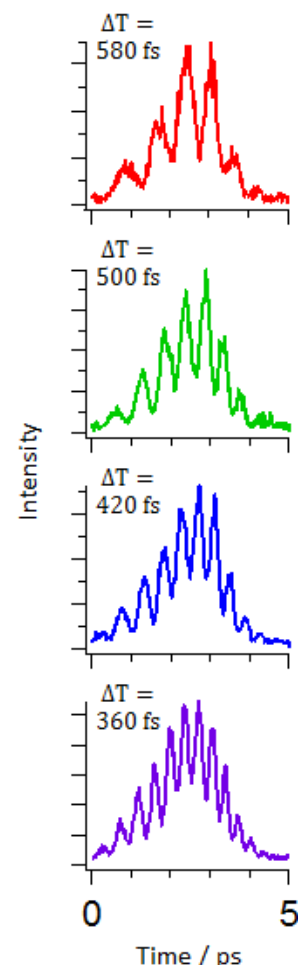


図 1 生成したパルス列と単一パルスの相互相関波形

多くの有機固体が吸収端をもつ 500 ~ 700 nm の範囲で波長可変のパルス列を生成できる。従って、コヒーレント振動励起に最適な励起波長を、対象とする有機固体の電子共鳴吸収端付近で探ることができる。

構築した光学系の全体図を図 2 に示す。広帯域化した光の一部は負分散ミラーとプリズム対を用いて分散補償することで短パルス化し、時間分解能約 30 fs の pump-probe 分光も行えるようにした。そして、単一パルス励起の場合とパルス列励起の場合で電子励起状態ダイナミクスを比較できるようにした。また、図では示していないが、再生増幅器の出力の第二高調波を pump 光として引き起こされる励起状態ダイナミクスが、パルス列励起によりどのように変調を受けるか調べることも可能である。また、試料はヘリウムクライオスタットを装着した高真空セル中に保持し、30 ~ 300 K で温度可変とした。

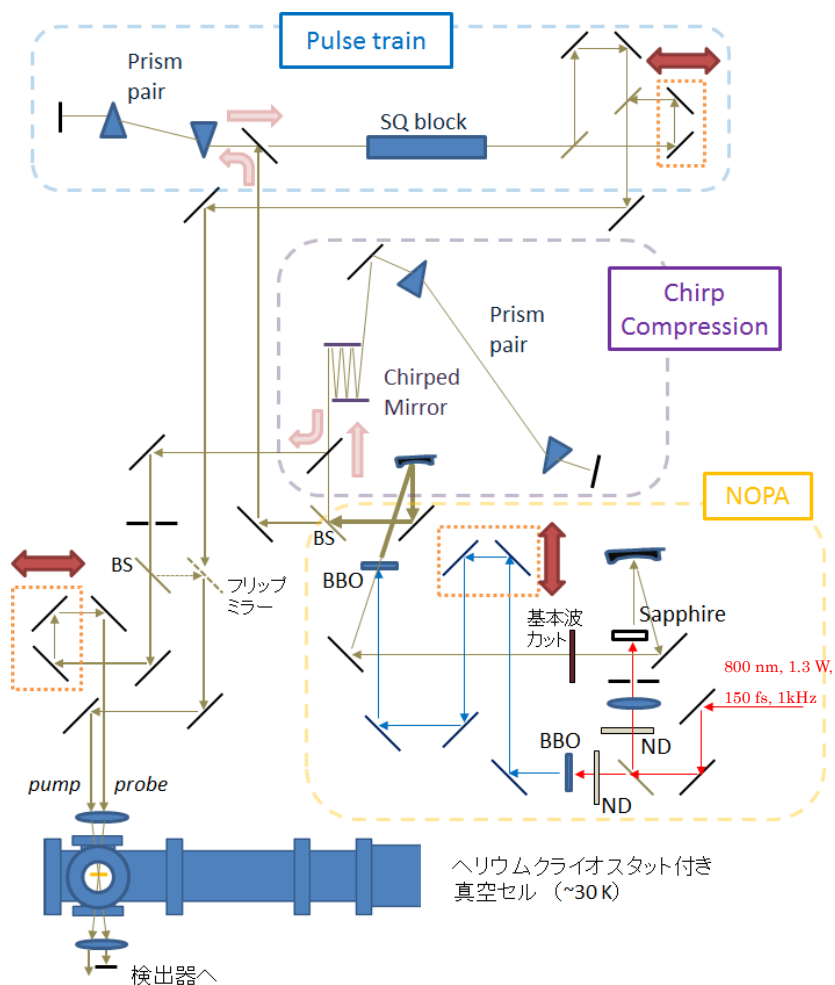


図 2 構築した光学システムの模式図

パルス列励起光の波数を掃引しながら光誘起電荷生成や、励起子 fission 等の電子励起状態ダイナミクスに与える影響を観測し、格子振動領域のアクションスペクトルを得ることができれば、電子励起状態ダイナミクスに影響を与えている格子振動モードを実験的に明らかにできると期待される。当日は、このシステムをルブレソ単結晶に適用した例を報告する。

#### 【参考文献】

- [ 1 ] A. Troisi, *Chem. Soc. Rev.*, (2011) 40, 2347.
- [ 2 ] A. M. Weiner, *et al.*, *Science*, (1990) 247, 1317.
- [ 3 ] E. Gershgoren, *et al.*, *Opt. Lett.* (2003) 28, 361.
- [ 4 ] A. Girlando, *et al.*, *Phys. Rev. B* (2010) 82, 35208.

4P046

# ジナフトチエノチオフェン誘導体 (C<sub>10</sub>-DNTT) 薄膜の 電子励起状態ダイナミクス

(京大院・理<sup>1</sup>、東大院・新領域<sup>2</sup>、広大院・工<sup>3</sup>、日本化薬<sup>4</sup>)

田中 駿介<sup>1</sup>、宮田 潔志<sup>1</sup>、杉本 敏樹<sup>1</sup>、渡邊 一也<sup>1</sup>、植村 隆文<sup>2</sup>、姜 明辰<sup>3</sup>、  
瀧宮 和男<sup>3</sup>、桑原 博一<sup>4</sup>、濱田 雅裕<sup>4</sup>、竹谷 純一<sup>2</sup>、松本 吉泰<sup>1</sup>

## The dynamics of the electronic excited states in the C<sub>10</sub> - DNTT thin films

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Tokyo Univ.<sup>2</sup>, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>, Nippon Kayaku<sup>4</sup>)

S. Tanaka<sup>1</sup>, K. Miyata<sup>1</sup>, T. Sugimoto<sup>1</sup>, K. Watanabe<sup>1</sup>, T. Uemura<sup>2</sup>, M. Kang<sup>3</sup>,  
K. Takimiya<sup>3</sup>, H. Kuwabara<sup>4</sup>, M. Hamada<sup>4</sup>, J. Takeya<sup>2</sup>, Y. Matsumoto<sup>1</sup>

### 【序】

ジナフトチエノチオフェン(DNTT)は薄膜状態で高い正孔移動度を示し[1]、また大気中での安定性に優れていることから有機薄膜トランジスタや太陽電池[2]の材料として注目されている。我々はこれまでに DNTT 薄膜のピコ秒領域における過渡吸収分光を行い、一重項励起子、および励起直後の電荷移動型励起子のダイナミクスについて報告してきた[3]。DNTT 分子の両端にアルキル鎖を修飾した誘導体 C<sub>10</sub>-DNTT (図 1) は薄膜状態で DNTT 薄膜よりさらに高い移動度を示すことが知られている。C<sub>10</sub>-DNTT 薄膜中では、DNTT 分子がアルキル鎖により隔てられた 2 次元的な層構造をとっているため、励起子のエネルギー移動や電荷移動が層内の 2 次元空間に制限されると期待される。本研究では、分子集合構造の次元性の低下が励起子の緩和ダイナミクスに与える影響を明らかにするため、フェムト秒過渡吸収分光法を用いて C<sub>10</sub>-DNTT 薄膜の電子励起状態ダイナミクスを調べた。

### 【実験】

試料は石英基板上に真空蒸着した厚さ 200 nm の薄膜を用いた。チタンサファイアレーザー再生増幅器の第 2 高調波(400 nm, 170 fs, 1 kHz)を励起光とし、フェムト秒白色光(1.8 eV ~ 2.9 eV)をプローブ光とする過渡吸収光学系により測定を行った。また、温度可変真空セルを用いて定常吸収スペクトルの温度依存性を調べた。

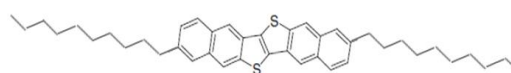


図 1: C<sub>10</sub>-DNTT 分子構造

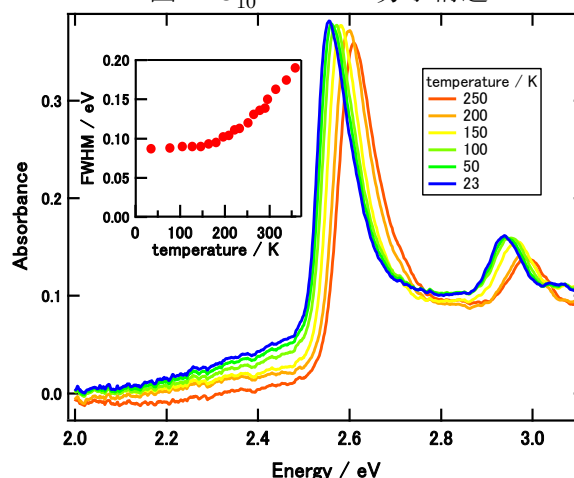


図 2: C<sub>10</sub>-DNTT 薄膜の吸収スペクトルと 2.6 eV のピークの半値全幅の温度依存性

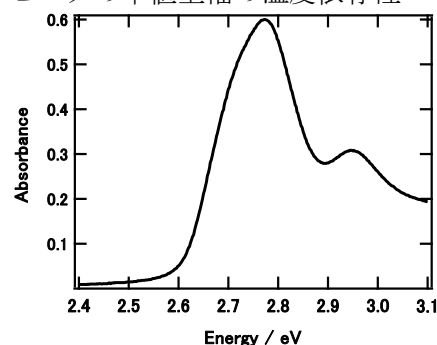


図 3: DNTT 薄膜の吸収スペクトル

【結果と考察】

図2に真空セルを用いて測定したC<sub>10</sub>-DNTT薄膜の吸収スペクトルの温度依存性、図3にDNTT薄膜の吸収スペクトルを示す。DNTT薄膜においては、振電結合した励起子の生成に伴うブロードな吸収帯が観測されるが、C<sub>10</sub>-DNTTにおいては2.6 eVと3.0 eVに線幅の狭いピークが観測された。これは、アルキル鎖導入による構造変化により励起子相互作用が増大し、J会合体で観測されるような線幅の先鋭化[4]が引き起こされたと考えられる。温度の低下に伴い、吸収ピークの低エネルギーシフトと吸収線幅の減少が観測された。図2の左上に2.6 eVのピークの半値全幅(FWHM)を温度の関数として示す。線幅の温度依存性は温度のべき乗(べき指数約3)に従うが、これは過去のJ会合体の研究で報告されている[5]、静的エネルギー揺らぎと音響フォノンによる位相緩和の寄与が支配的な場合の励起子線幅の温度依存性に近い挙動である。図4にC<sub>10</sub>-DNTT薄膜の定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル、並びに励起光強度3.4 mJ/cm<sup>2</sup>での過渡吸収スペクトルを示す。1.8~2.5 eVの領域にブロードな正の過渡吸収が観測され、60 ps程度の時定数で減衰した。これはDNTT薄膜で一重項励起子に帰属される吸収とそのスペクトル形状、寿命が近いことから一重項励起子由来の吸収と考えられる。基底状態の吸収が存在する領域(2.5 ~ 2.9 eV)には「分散型」の過渡スペクトルが観測され、この成分については励起直後から1.8 ~ 2.5 eVの領域の吸収の減衰につれて20 psまで減衰する成分と、20 ps以降に増加し、1ns以上残る成分の二種類が存在する。前者はPIC-J会合体等の過渡吸収分光で過去に報告されている励起子の多体効果による信号と同様の起源によるものと考えられる[5]。すなわち、one-exciton状態の飽和による褪色とtwo-exciton状態への新たな吸収によるスペクトル変化と考えられ、サイト disorder を無視した1次元励起子モデルによれば、新たな吸収と褪色ピークのエネルギー差 $\Delta$ は励起子のコヒーレンス長Nと $N = \sqrt{3\pi^2|V|/\Delta} - 1$  [6]の関係にある。Vは励起エネルギー移動相互作用である。これを今回の結果に適用すると、C<sub>10</sub>-DNTT薄膜における励起子のコヒーレンス長は約7分子程度と推定される。また、後者は励起状態の無輻射失活による薄膜の温度上昇によるものと考えられる。当日はC<sub>10</sub>-DNTT薄膜の発光スペクトルの温度依存性も合わせて励起子ダイナミクスについて議論する。

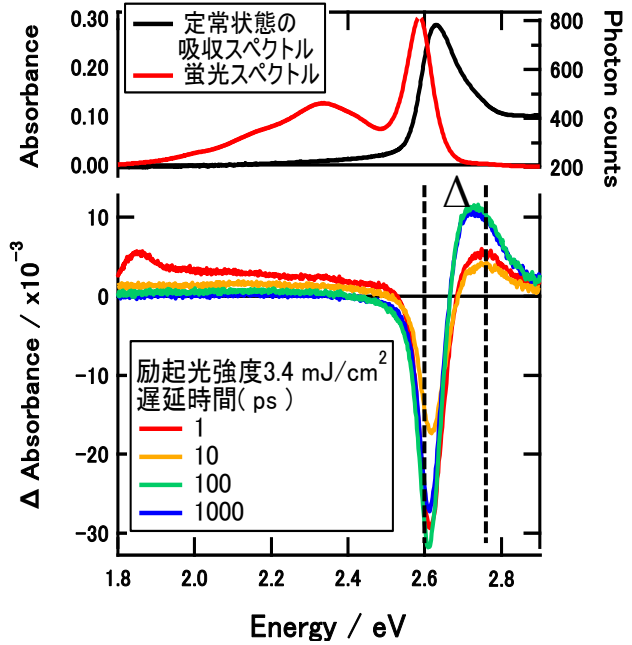


図4: (上) 定常状態の吸収スペクトルと蛍光スペクトル  
(下) 過渡吸収スペクトル

【参考文献】 [1] M. J. Kang *et al.*, *Adv. Mater.*, **23**, 1222 (2011)  
 [2] H. Mori *et al.*, *Appl. Phys. Exp.*, **4**, 061602 (2011)  
 [3] 石野 他 第6回分子科学討論会 1P042 (2012)  
 [4] F. C. Spano, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 429 (2009)  
 [5] D. J. Heijs *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 177402 (2005)  
 [6] L. D. Bakalis *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6620 (1999)

## 4P047

### (*S,S*)-DMDT-MOT と (*S,S*)-EODM-TTP を用いた 分子性導体の構造と物性

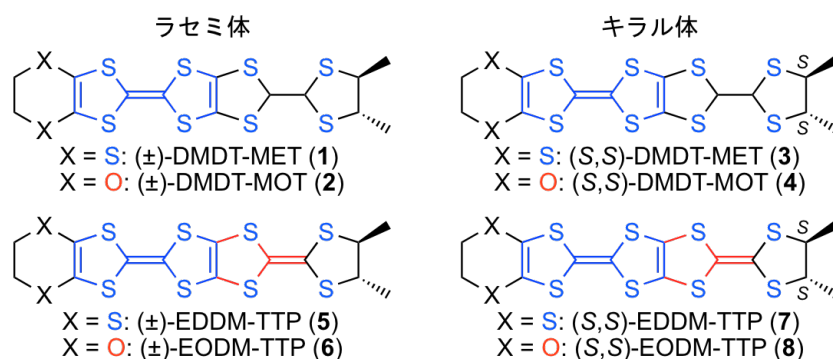
(兵庫県大院物質理) ○太田 真輝, 坪 広樹, 中辻 慎一, 山田 順一

### Structural and Physical Properties of Molecular Conductors

### Derived from (*S,S*)-DMDT-MOT and (*S,S*)-EODM-TTP

(Univ. of Hyogo) ○Masaki Ota, Hiroki Akutsu, Shin'ichi Nakatsuji, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、二つのメチル基をトランスで導入したラセミ体とキラル体のドナー分子を用いて、分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。昨年の分子科学討論会では、ラセミ体の(±)-DMDT-MET (**1**)と(±)-EDDM-TTP (**5**)を用いた電荷移動塩と、それぞれに相当するキラル体の(*S,S*)-DMDT-MET (**3**)と(*S,S*)-EDDM-TTP (**7**)を用いた電荷移動塩の電気伝導性と構造について報告した[1]。今回、(±)-DMDT-MOT (**2**)と(±)-EODM-TTP (**6**)を用いた電荷移動塩の伝導性・構造と比較するため、キラル体の(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)と(*S,S*)-EODM-TTP (**8**)の合成を成し遂げ、これらのドナーを用いた電荷移動塩の作製・伝導度測定・構造解析を行ったので発表する。



【実験と結果】(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の合成は、まず、(*S,S*)-ジメチルオキソソ **9** をトリメチルシリル基で保護した **10** に変換し(ii) NaOMe/MeOH, (ii) Me<sub>3</sub>SiCl, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> 存在下で **10** とオキソソ **11** を反応させてビルディングブロック **12** へ導いた。次いで、(MeO)<sub>3</sub>P によるチオン **13** とのクロスカップリング反応を用いて(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)を合成した。(*S,S*)-EODM-TTP (**8**)は、(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)のDDQ 酸化により合成した。

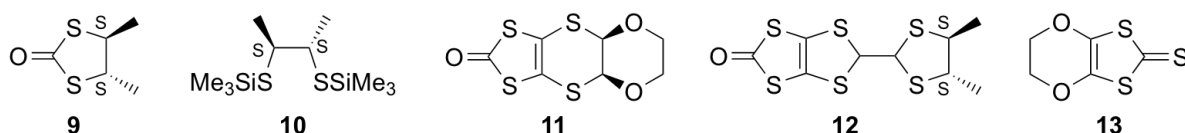


図 1 (a)に、中性状態の(*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の分子構造を示す[monoclinic, *P*2<sub>1</sub>, *a* = 9.429(6) Å, *b* = 20.941(12) Å, *c* = 10.137(6) Å, β = 109.741(8)°, *V* = 1883.9(19) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, *R* = 0.0487, *R<sub>w</sub>* = 0.1575,

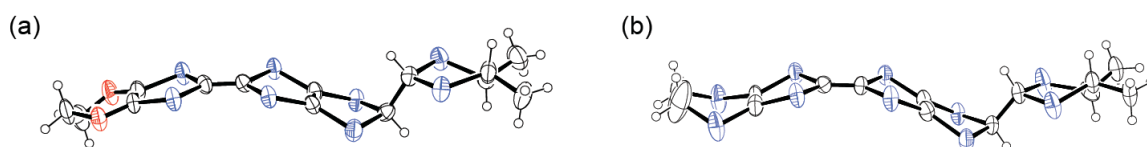


図 1. (a) (*S,S*)-DMDT-MOT(**4**)と(b) (*S,S*)-DMDT-MET(**3**)の分子構造.

Flack Parameter = -0.07(12)]. 中性状態の(*S,S*)-DMDT-MET (**3**)の分子構造(図 1 (b))と比較すると, (*S,S*)-DMDT-MET (**3**)では外側のジヒドロジチン環が折れ曲がっているのに対し, (*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の外側のジヒドロジオキシン環は平面的であることを明らかにした。

溶媒として PhCl と TCE を用いた制御電流電解法により, (*S,S*)-DMDT-MOT (**4**)の I<sub>3</sub><sup>-</sup> 塩, AuI<sub>2</sub><sup>-</sup> 塩, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩の作製を検討した結果, I<sub>3</sub><sup>-</sup> 塩と AuI<sub>2</sub><sup>-</sup> 塩だけが得られた[I<sub>3</sub><sup>-</sup> 塩(ペレット) :  $\sigma_{\text{rt}} < 10^{-6}$  S/cm, AuI<sub>2</sub><sup>-</sup> 塩(ペレット) :  $E_a = 108$  meV]。 $\pi$ 電子系が拡張された(*S,S*)-EODM-TTP (**8**)の I<sub>3</sub><sup>-</sup> 塩, AuI<sub>2</sub><sup>-</sup> 塩, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup> 塩は PhCl 中で作製することができた。得られた塩の伝導挙動を表 1 にまとめる。いずれの塩も半導体的挙動を示した。このような半導体的挙動は相当する(±)-EODM-TTP (**6**)塩と同様であった(表 2)。

図 2 (a)に[(±)-EODM-TTP]<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>·PhCl·H<sub>2</sub>O の結晶構造を示す[triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.715(5)$  Å,  $b = 16.684(9)$  Å,  $c = 22.775(13)$  Å,  $\alpha = 105.572(10)^\circ$ ,  $\beta = 93.943(6)^\circ$ ,  $\gamma = 97.438(8)^\circ$ ,  $V = 3144(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $R = 0.1193$ ,  $R_w = 0.3587$ ]。この塩のアニオン層には, 結晶育成に用いた溶媒(PhCl)と H<sub>2</sub>O が含まれていた。ドナー層には, [(*R,R*)-(*S,S*)]から成る二量体(分子間距離 : 3.59 Å)と[(*S,S*)-(*R,R*)-(*S,S*)-(*R,R*)]から成る四量体(分子間距離 : 3.60 Å, 3.71 Å, 3.60 Å)が存在した。二量体内および四量体内には S⋯S 接触(< 3.70 Å)が観測されなかったため, 半導体的挙動を示したと思われる。一方, (*S,S*)-EODM-TTP (**8**)の BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 塩の X 線構造解析では, ドナー分子に対する BF<sub>4</sub><sup>-</sup> アニオンの割合が定まらず精密化が不十分であったが, ドナー分子は  $\theta$  タイプで配列していることがわかった。

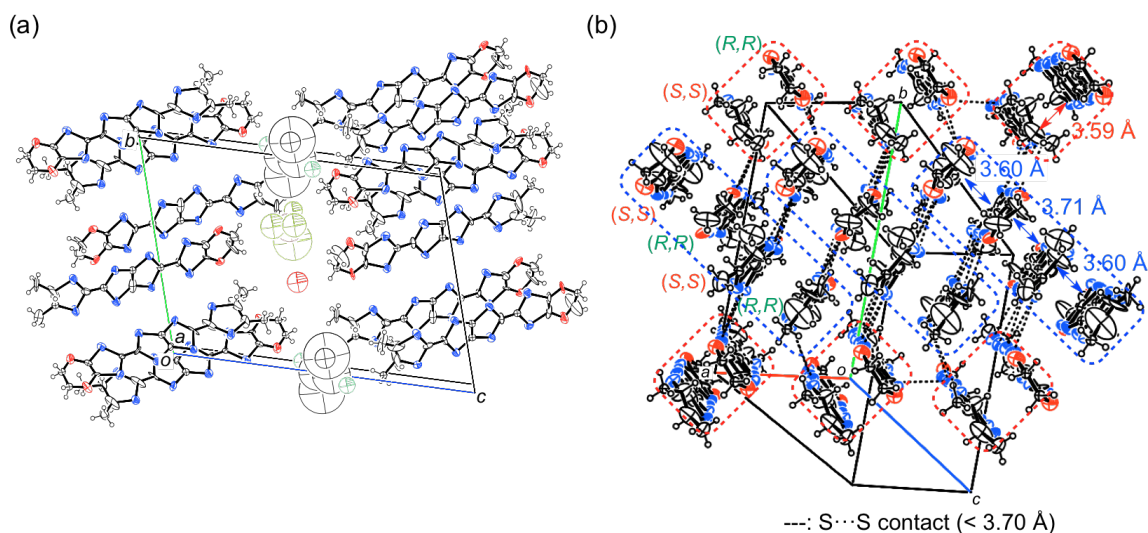


図 2. [(±)-EODM-TTP]<sub>3</sub>BF<sub>4</sub>·PhCl·H<sub>2</sub>Oの(a)結晶構造と(b)ドナー配列。

#### 【参考文献】

- [1] 第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 3P042.

表 1. (*S,S*)-EODM-TTP塩<sup>a</sup>の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.6 ( $E_a = 53$ meV) <sup>b</sup>
AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$7.2 \times 10^{-1}$ ( $E_a = 62$ meV) <sup>b</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.1 ( $E_a = 66$ meV) <sup>c</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4.0 ( $E_a = 59$ meV) <sup>c</sup>
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	5.5 ( $E_a = 66$ meV) <sup>c</sup>
AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	1.3 ( $E_a = 53$ meV) <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Prepared in PhCl.

<sup>b</sup>Measured on a compressed pellet.

<sup>c</sup>Measured on a single crystal.

表 2. (±)-EODM-TTP塩<sup>a</sup>の伝導挙動.

Anion	$\sigma_{\text{rt}}/\text{S cm}^{-1}$
I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4.3 ( $E_a = 47$ meV) <sup>b</sup>
AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6.8 ( $E_a = 36$ meV) <sup>b</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.0 ( $E_a = 53$ meV) <sup>b</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6.2 \times 10^{-1}$ ( $E_a = 46$ meV) <sup>b</sup>
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	6.8 ( $E_a = 23$ meV) <sup>b</sup>
AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	11 ( $E_a = 36$ meV) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Prepared in PhCl.

<sup>b</sup>Measured on a compressed pellet.

## 4P048

フェロセン誘導体アニオン  $C_5H_5FeC_5H_4-CH(CH_3)NHCOC_2H_4SO_3^-$  の作成と  
それを対アニオンとする TTF 錯体の構造と物性

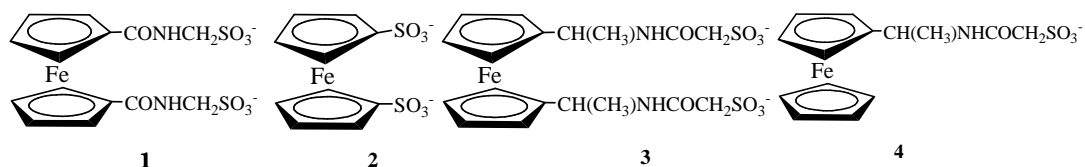
兵庫県大院物質理 ○橋本龍一郎・坪広樹・山田順一・中辻慎一

### Structure and properties of ferrocene derivative anion $C_5H_5FeC_5H_4-CH(CH_3)NHCOC_2H_4SO_3^-$ and its charge transfer salt

Graduate School of Material Science, University of Hyogo

○Ryuichiro Hashimoto, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

【序】我々は、対アニオンとしてフェロセンにスルホ基を導入したアニオンを用いて、電解法によりドナーとの電荷移動塩を作成してきた。例えば、 $Fe(C_5H_4-CONHCH_2SO_3^-)_2$ (1) と BEDT-TTF からは2つの電荷移動錯体を得られており<sup>1,2</sup>、そのうちの1つは70Kまで金属的な挙動を示した。これは、フェロセンを含む電荷移動塩では最初の金属である<sup>2</sup>。フェロセンジスルホン酸  $Fe(C_5H_4-SO_3^-)_2$ (2)の BEDT-TTF 塩、 $\alpha''-(ET)_{42} \cdot 6H_2O$ <sup>3</sup>もすでに報告した。最近、 $Fe(C_5H_4-CH(CH_3)NHCOC_2H_4SO_3^-)_2$ (3)の TTF 塩が得られた。3の酸化電位は TTF の酸化電位よりも低い値であるので、塩中で TTF によりフェロセン部が酸化されることを期待したが、実際はフェロセン部は酸化されず中性のままであった<sup>4</sup>。このように、我々がこれまで作成したすべての塩においてフェロセン部は中性であった。今回は、新しいフェロセン誘導体アニオン  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4-CH(CH_3)NHCOC_2H_4SO_3^-)$ (4)を合成し、それを対アニオンとする TTF との錯体を作成することに成功したので、その構造と物性を報告する。



【実験と結果】アセチルフェロセンと酢酸アンモニウムとを2-ピコリンボラン存在下メタノール中で一晚還流することにより、アセチル基を還元的にアミノ化した  $(C_5H_5)Fe(C_5H_4-CH(CH_3)NH_2)$  を得た(粗収率42%)。このアミンとスルホ酢酸  $(HOOC-CH_2-SO_3H)$  を *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimide, *N,N*-dimethyl-4-aminopyridine 存在下ジクロロメタン中、3日間還流することにより4を得、続いて  $PPh_4Br$  と塩交換することにより4の  $PPh_4$  塩を収率15%で得た。確認はX線構造解析により行った( $R=8.9\%$ )。

分子構造を図1に示す。次にサイクリックボルタンメトリー測定を行った。**4**の第一酸化電位の値は、 $E_1 = 0.385$  V (vs SCE in CH<sub>3</sub>CN)であった。これは、BEDT-TTF( $E_1 = 0.52$  V)よりも低いが、TTF( $E_1 = 0.37$  V)よりは高い値であった。次に**4**のPPh<sub>4</sub>塩と(TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の複分解により錯体**A1**を得た。X線構造解析( $R = 5.3\%$ )の結果、**A1**の組成は(**4**)<sub>2</sub>(TTF)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oであった。結晶構造を図2に示した。結晶中でTTFはface-to-faceの三量体を形成していた。三量体の上下にはアニオンが位置していたが、横方向には図3で示したように相互作用があり、一次元的につながっていた。2端子法による伝導度測定の結果**A1**は、10<sup>6</sup> Ω cm以上の絶縁体であった。また磁化率測定の結果、**A1**は非磁性であり、フェロセン部は中性であることが示唆された。

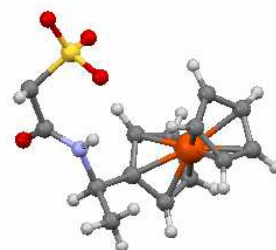


図1 (PPh<sub>4</sub>)**4**中の**4**の分子構造

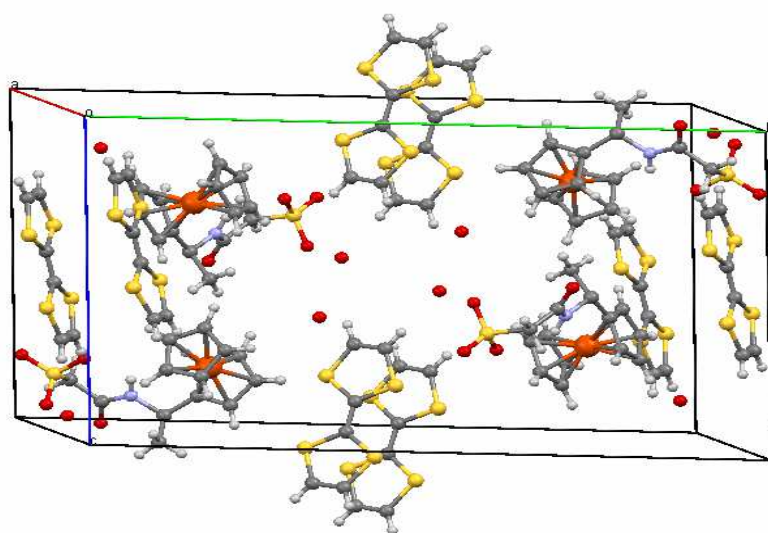


図2 (**4**)<sub>2</sub>(TTF)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>Oの結晶構造

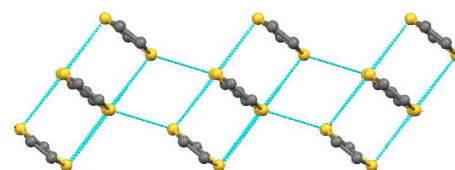


図3 **A1**のTTF層の構造  
(---は3.7Å以下のS...S接触を示す)

- (1) Furuta, K.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S. *Chem. Lett.*, **2004**, 33, 1214-1215.
- (2) Furuta, K.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S.; Turner, S. S. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1504-1506.
- (3) Akutsu, H.; Ohnishi, R.; Yamada, J.; Nakatsuji, S.; Turner, S. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 8472-8474.
- (4) Kanbayashi, N.; Akutsu, H.; Yamada, J.; Nakatsuji, S. *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, 21, 122-124.



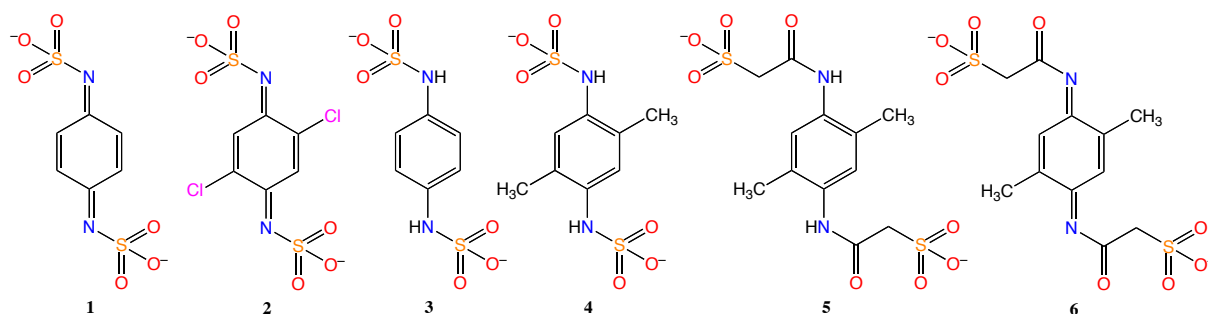
## 4P049 2,5-dimethyl-1,4-phenylenedisulfoacetamide とその quinonediimine 誘導体ジアニオンおよびこれらのジアニオンを対イオンとする電荷移動塩の開発

(兵庫県立大院・物質理) 瀧川雄輝, ○ 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一

### Structures and properties of dianion of 2,5-dimethyl-1,4-phenylenedisulfoacetamide, its quinonediimine derivative and their charge-transfer salts

(University of Hyogo) Yuki Takigawa, ○ Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

私達はこれまでアクセプター性およびドナー性を有するアニオンを作成し、それを対イオンとするドナー・アニオン型有機伝導体の開発をしてきている。このようなアニオンはそのドナー部およびアクセプター部が正または負の電荷( $x$ )を僅か ( $\ll 1$ )に受け取り、錯体中ではアニオン全体で  $-1+x$  または  $-1-x$  の電荷を持つ可能性があり、この  $x$  分だけドナー層へのパーシャル電子またはホールドープが期待できる。さて、私達は数年来、DCNQI の-CN 基を-SO<sub>3</sub> 基に置き換えたアニオンアクセプター dsqi (**1**)<sup>1</sup> とその誘導体、およびその前駆体であるアニオンドナー pds (**3**) とその誘導体を合成し、これらと BEDT-TTF (ET) との塩を作成して来た。今までに開発したアニオンアクセプターのうち、dcdsqi (**2**) は最も強力なアクセプター ( $E_1 = +0.64$  V vs. SCE in CH<sub>3</sub>CN) であり、得られた ET 塩において、ドナーからアニオンへの電子移動が期待されたが、X 線結晶構造解析や物性測定の結果は、電荷移動が起きていないことを示唆していた。また、今までに開発したアニオンドナーでは dmpds (**4**) は一番強力なドナーで、その酸化電位 ( $E_1 = +0.45$  V) は BEDT-TTF ( $E_1 = +0.52$  V) の酸化電位よりも低く、得られた ET 塩では、ET からドナー部位への電子移動が期待されたが、不思議なことに、やはり X 線結晶構造解析や物性測定の結果は、電荷移動が起きていないことを示唆していた。さて、**1** や **2** が強いアクセプターであるにも関わらず電子を受け取らない理由として、ジアニオンであるからではとの指摘があった。つまり、もともと 2 つの負電荷を有する **1** や **2** にさらにもう一つ電子が入ると、その間の静電反発で大きく不安定化するのではとの指摘であった。そこで今回我々は、quinonediimine 骨格とスルホ基を遠ざけ、また共役を断ち切ったアニオンドナーとして dmpdsa (**5**) とその還元体の dmDSA (**6**) を作成したので報告する。



**5** は 2,5-dimethyl-1,4-phenylenediamine とスルホ酢酸(HO<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>COOH)を DCC, DMAP

存在下で塩化メチレン中 8 日間攪拌することにより得、 $\text{PPh}_4\text{Br}$  との塩交換により  $\text{PPh}_4$  塩として得た(収率 36%)。確認は X 線構造解析で行った( $R=4.0\%$ )。CV 測定を行った結果、 $E_1=+0.80\text{ V}$  (vs. SCE in  $\text{CH}_3\text{CN}$ )であり、ET ( $E_1=+0.52\text{ V}$ )よりも  $0.28\text{ V}$  も高い値で、ドナー性は弱かった。ケトンの電子求引性により、アミンのドナー性が弱まっているためと考えられる。

ET と  $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{5}$  との電解により、 $\text{PhCl}:\text{CH}_3\text{CN}=1:1$  からは  $(\text{ET})_3\mathbf{5}$  が、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  からは  $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  が得られた。結晶構造をそれぞれ図 1a と図 2a に示す。 $(\text{ET})_3\mathbf{5}$  では ( $R=11\%$ )、ET は  $\delta$ -型類似のずれたスタック構造を有していた(図 1b)。伝導度測定の結果については当日報告する。 $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  では ( $R=6.9\%$ )、ET は 4 量体を組んでいて、それが  $a+b$  方向にスタックし、さらに横方向にも相互作用し、 $\beta$ -型の配列を取っている(図 2b)。しかし、4 量体の外側に位置する ET 分子は折れ曲がっていて、0110 の電荷分離を示唆する。実際、結合距離から見積もった価数は<sup>2</sup>規格化後、A は  $+0.78$ 、B は  $+0.22$  であった。伝導度測定の結果は当日報告する。

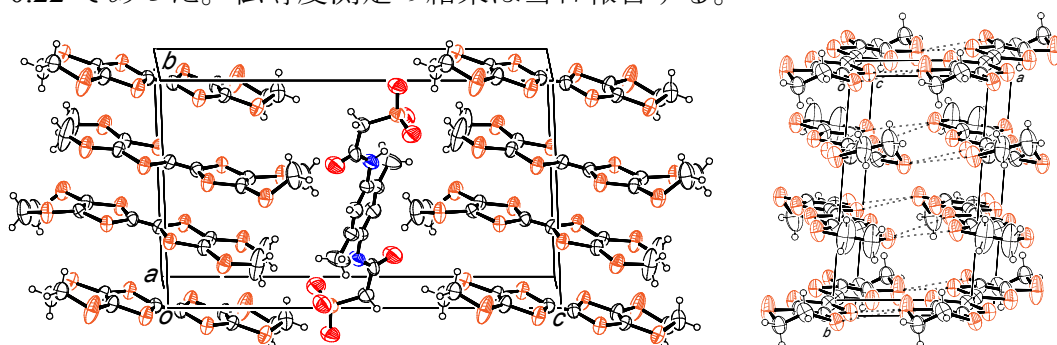


図 1 (a)  $(\text{ET})_3\mathbf{5}$  の結晶構造(左)と(b)ドナー配列(右)。

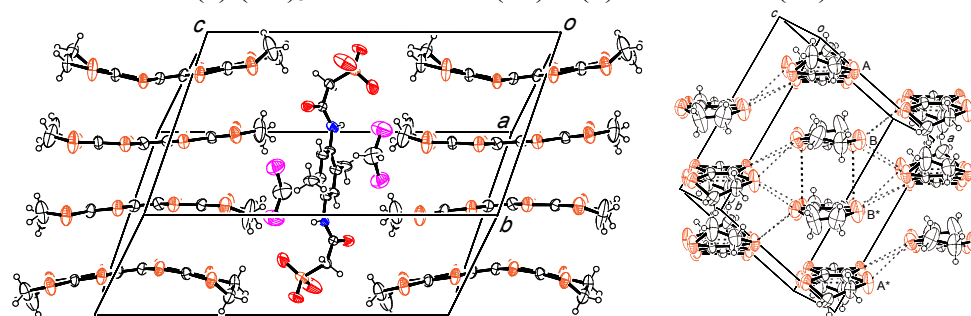


図 2 (a)  $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  の結晶構造(左)と(b)ドナー配列(右)。

さて、 $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{5}$  を四酢酸鉛と  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中室温で 1 時間攪拌することにより、 $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{6}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を得た(収率 29%)。確認は X 線構造解析で行った( $R=8.3\%$ )。今までの結果から、ドナー性のより弱い *p*-phenylenediamine 誘導体からより強いアクセプターが得られることが分かっているので、**6** は強いアクセプター性を示すことが期待できる。ところがこの塩の CV 測定を行ったところ、 $+1.1\text{ V}$  付近に若干のピークは見られるが、はっきりした還元ピークは観測されなかった。さらに、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中で ET と  $(\text{PPh}_4)_2\mathbf{6}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  との電解を行ったところ、得られた構造 ( $R=8.5\%$ ) は  $(\text{ET})_4\mathbf{5}\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  と同じであった。電解中に **6** は **5** に変化したと考えられる。詳細は当日報告する。

[1] H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S.S. Turner, *Crystals* 2 (2012) 182.

[2] P. Guionneau, C.J. Kepert, G. Bravic, D. Chasseau, M.R. Truter, M. Kurmoo, P. Day, *Synth. Met.* 86 (1997) 1973.

4P050

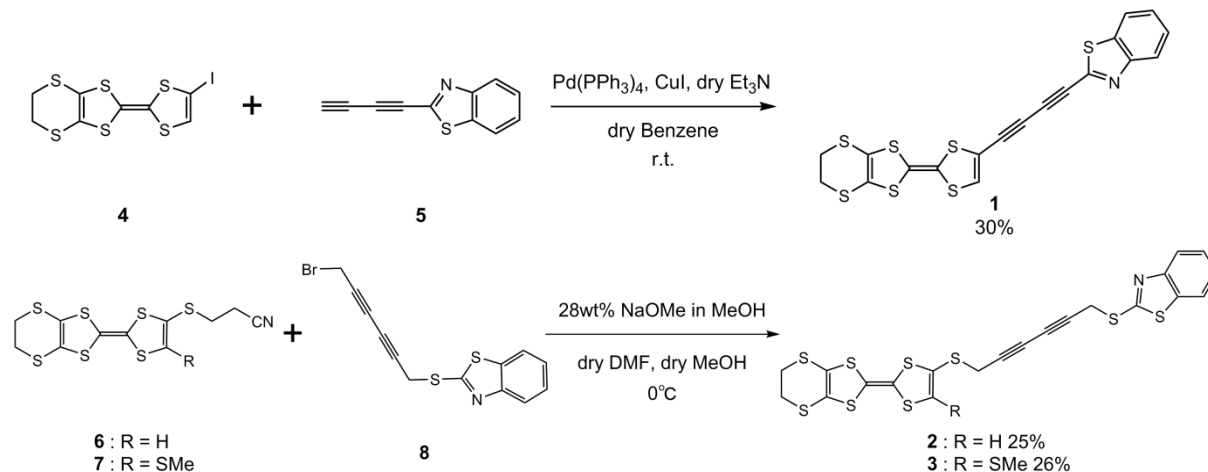
## アルキンスペーサーを有する TTF-ベンゾチアゾール複合分子を用いた新しい機能性物質の開発

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

【序】我々は外場応答型分子性伝導体の開発を目的とし、伝導性と光機能性が融合した新しい機能性物質の開発を目指して、高い電子供与性を有するテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体に、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してきた。このような複合分子では、光照射により、BTA 部位の電子が励起され、TTF 部位から BTA 部位への分子内電子移動が起こる。その結果、電荷分離状態が形成され、キャリアが発生することで光誘起伝導性の発現が期待できる。一方、ジアセチレン化合物は古くから、固相重合に用いられており、 $\gamma$ 線などの照射により、ポリジアセチレン (PDA) 骨格の形成が可能となる。そこで TTF-BTA 複合分子において、このような固相重合によるポリマー鎖の形成が実現できれば、従来のファンデルワールス力による TTF の積層構造を通じたキャリア移動だけでなく、ポリマー鎖の共役系を通じたキャリア移動も可能となり、高い伝導性や光応答性の発現が期待される。

今回、EDT-TTF と BTA の間にジアセチレンスペーサーを挿入した各種複合分子 1-3 の合成とそれらの物性評価を行ったので報告する。

【結果と考察】両部位を直接ブタジインに結合させた分子 1 はモノヨード置換 EDT-TTF とブタジイニル BTA の菌頭カップリング反応により収率 30%で得られた。また、チオメチレン部位を挿入した分子 2、3 はシアノエチルチオ基を有する EDT-TTF 誘導体とブタジインが挿入された BTA のブロモチレン体の反応によりそれぞれ収率 25%、26%で得られた。



分子 1-3 の 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 343 nm と 473 nm、2 は 276 nm と 301 nm、3 は 274 nm と 302 nm にそれぞれ吸収極大を示した。1 では 473 nm に比較的大きな CT 遷移が見られ、また 343 nm に高い吸光度が観測されたのに対し、2、3 では CT 遷移の消失と 350 nm 付近におけるなだらかな吸収帯が観測された。これは 1 では分子全体に  $\pi$  共役系が拡張されているために、

吸収帯の長波長化と高吸光度化が観測されたが、2、3 ではチオメチレン部位で  $\pi$  共役系が途切れ、かつ大きなねじれが生じるために、TTF 部位と BTA 部位の相互作用が弱くなり、EDT-TTF とブタジンを有する BTA 8 の吸収の足し合わせとして、吸収スペクトルが観測されたと考えられる。

次に分子 1-3 のベンゾニトリル中での Cyclic Voltammetry の測定を行った。支持電解質として TBA  $\cdot$  ClO<sub>4</sub>、作用電極と対電極には白金電極、参照電極には銀塩化銀電極をそれぞれ用いた。

結果を表 1 に示す。1 の第一酸化還元電位は 2 と比較して高電位側にシフトし、ドナー性が低下している。これはアルキンが 2 つ共役していることによる電子吸引効果が、チオメチレン基の効果を上回るためだと考えられる。また 3 は 2 と比較して SMe 基を有しているために、高電位側にシフトし、ドナー性が低下したと考えられる。

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / *n*-hexane からの再結晶により得られた分子 1 の単結晶の X 線構造解析結果を図 2 に示す。1 は a 軸方向に沿って、分子横方向に head-to-head 型で分離積層構造を構築していることがわかった。また重なり積分を計算すると、TTF 間に  $0.74 \times 10^{-3}$ 、BTA 間に  $0.12 \times 10^{-3}$  の値を示し、弱いながらも分子間相互作用が存在していることが明らかになった。よって a 軸方向に沿って、伝導パスが形成されていると考えられる。

当日は 1 の単結晶での光誘起伝導性などについても報告する予定である。

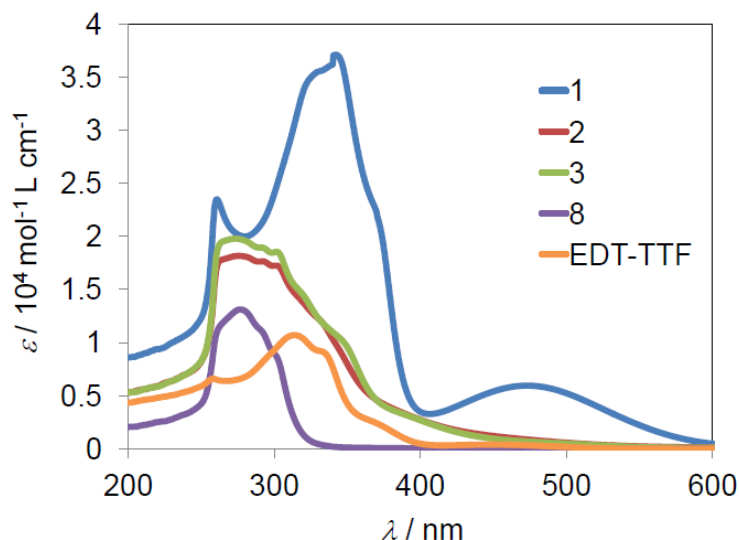


図 1 1-3 の UV-Vis 吸収スペクトル

表 1 1-3 の酸化還元電位

Compound	$E_1 / V$	$E_2 / V$	$\Delta E / V$
1	+0.61	+0.92	0.31
2	+0.53	+0.85	0.32
3	+0.58	+0.88	0.30

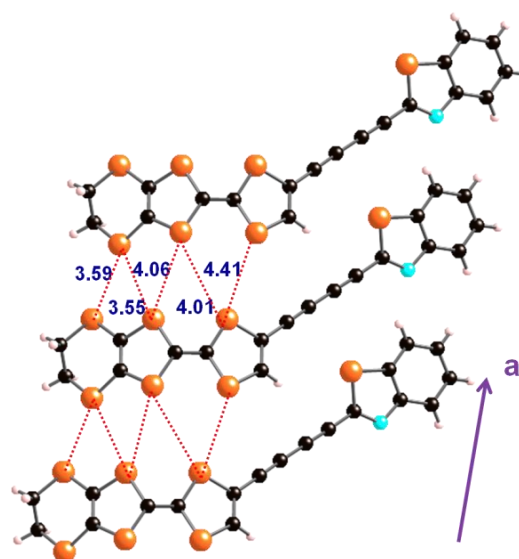


図 2 1 の結晶構造

## 4P051

### ポルフィリン二層型希土類単分子磁石の励起状態における $f - \pi$ 相互作用

(阪大院・理) ○中江 雄大, 冬広 明, 福田 貴光, 石川 直人

### **f- $\pi$ interaction in excited states of porphyrin double-decker lanthanide single-molecule magnets**

(Graduate School of Science, Osaka Univ.)

○Yudai Nakae, Akira Fuyuhiko, Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

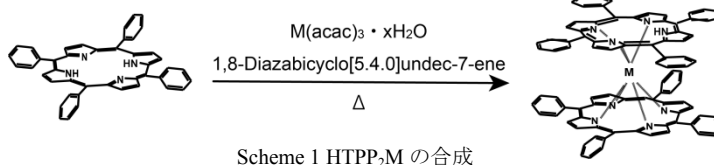
#### 【序】

希土類イオンの持つ 4f 電子系は強い局在性と全角運動量  $J$  による高い多重度を有し、配位子場下に置かれることで様々な磁気異方性が生じる。石川らは正方逆プリズム型配位子場をもつタロシアン二層型錯体のうち、金属が Tb, Dy の場合に強い Ising 型磁気異方性をもち<sup>1)</sup>、希土類錯体として初めて単分子磁石(SMM)として挙動することを見出した<sup>2)</sup>。近年、同様の配位子場構造をもつポルフィリン二層型希土類錯体が SMM として挙動することが報告された<sup>3)</sup>。Tb 二層型錯体(TPP<sub>2</sub>Tb<sup>-</sup>TBA<sup>+</sup>)では、 $J = 6$  の基底多重項のうち  $M_J = \pm 6$  ( $M_J$  は  $J$  の 4 回対称軸への射影)が強く安定化し、Ising 型の磁気異方性を有する。

一方、この希土類単分子磁石の配位子として用いられているポルフィリンは環状  $\pi$  共役系をもち、 $(\pi, \pi^*)$  遷移が 17000cm<sup>-1</sup> 付近(Q 帯)と 24000cm<sup>-1</sup> 付近(Soret 帯)に観測される。これらの励起状態は縮重しており、軌道角運動量による磁気モーメントをもつ。この磁気モーメントの存在は磁気円二色性分光法(MCD)により観測することができる。すなわち、この系は光励起によって、配位子に局在した軌道角運動量と 4f 電子系の全角運動量が共存した特異な状態を形成する。この  $(\pi, \pi^*)$  励起状態の磁気モーメントと 4f 電子系の磁気モーメントは何らかの相互作用をもつことが予想される。本研究ではこの相互作用の検出・定量とその本質的解明を行うことを目的とし、配位子  $(\pi, \pi^*)$  励起状態の MCD の温度および磁場依存性の測定を行う。本発表では主に Y イオン(4f<sup>0</sup>) および Tb イオン(4f<sup>8</sup>)について報告する。

#### 【実験方法】

5,10,15,20-メソテトラフェニルポルフィリン(TPP)とトリスアセチルアセトナト錯体(M(acac)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O)からポルフィリン二層型錯体 HTPP<sub>2</sub>M を合成



(Scheme 1)し、錯体のアニオン種 TPP<sub>2</sub>M<sup>-</sup>TBA<sup>+</sup> (M=Y, Tb; TBA=tetrabutylammonium) のアセトン溶液を用いて PMMA 樹脂を溶解後に薄膜として成型した。その後、作成した薄膜の MCD 測定を Oxford 社 SM4000 型 Spectromag を組み込んだ日本分光社製 J-720 円二色性分散計により行った。

#### 【結果】

##### ●Y 二層型錯体(TPP<sub>2</sub>Y<sup>-</sup>TBA<sup>+</sup>)

配位子励起状態に関する情報を得るため、4f 電子をもたない同構造 Y 錯体についての測定を行った。16000-18000cm<sup>-1</sup> 付近には主に 2 つの吸収帯(低エネルギー側:Q<sub>2</sub> 帯、高エネルギー側:Q<sub>3</sub> 帯)

が観測される。それぞれの吸収帯の印加磁場 1T における MCD 測定を行ったところ、100K から 1.5K の温度範囲で線形、強度ともにほぼ不変であった。また、1.5K における印加磁場 1T から 7T までの測定で、MCD 強度は磁場に比例していた。 $Q_2$  帯、 $Q_3$  帯に対応する励起状態の磁気モーメントはそれぞれ  $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.30$ ,  $\mathcal{A}_1/D_0 = 0.14$  (ともに Bohr 磁子単位) と見積もられた。

### ●Tb 二層型錯体( $TPP_2TbTBA^+$ )

Tb 錯体についての印加磁場 1T における吸収および MCD スペクトルを示す(Fig. 1)。測定温度の低下に伴って MCD 強度の著しい上昇が観測された。これは非磁性の Y 錯体では観測されなかった現象であり、Ising 型の磁気異方性をもつ Tb 錯体固有の挙動であることが強く示唆される。1.5K の  $Q_2$  帯、 $Q_3$  帯に対応する  $\mathcal{A}_1/D_0$  値は、それぞれ 100K の値の 5.0 倍、4.7 倍となった(Fig. 2)。

#### 【考察】

Y 二層型錯体は中心金属由来の磁気モーメントをもたないため、測定で得られた MCD はポルフィリン配位子の( $\pi, \pi^*$ )励起状態の角運動量にのみ依存するものであると考えることができる。一方、Tb 二層型錯体は中心金属の 4f 電子に由来する角運動量をもち、これがポルフィリン配位子の角運動量と磁気的な相互作用を起こしたことにより、MCD 強度や線形が変化したと考えられる。この結果は次のように解釈できる。4f 電子系の最低副準位を  $M_J = \pm 6$ 、( $\pi, \pi^*$ )励起状態の二つの副準位を  $M_L = \pm 1$  と書くと、基底状態は  $|M_J\rangle = |\pm 6\rangle$ 、励起状態は  $|M_J, M_L\rangle = |\pm 6, \pm 1\rangle$  と書ける。可能な遷移は  $|-6\rangle \rightarrow |-6, \pm 1\rangle$  と  $|6\rangle \rightarrow |6, \pm 1\rangle$  である。磁場下では  $|-6\rangle$  状態が安定化するため、低温になるほど前者の遷移の寄与が大きくなる。もし、 $J$  と  $L$  が強磁性的に相互作用し、 $M_J$  と  $M_L$  が同符号のとき安定化、異符号で不安定化するならば、 $|-6, \pm 1\rangle$  の磁場下での分裂は増大し、低温になるほど観測される  $\mathcal{A}_1/D_0$  値は大きくなる。今回の実験により希土類単分子磁石  $TPP_2Tb$  において、二つの角運動量が強磁性的に相互作用することが初めて明らかとなった。

#### 【参考文献】

- 1) N.Ishikawa, M.Sugita, T.Okubo, N.Tanaka, T.Iino, and Y.Kaizu, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 2440–2446.
- 2) N.Ishikawa, M.Sugita, T.Ishikawa, S.Koshihara, and Y.Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694–8695.
- 3) D.Tanaka, T.Inose, H.Tanaka, S.Lee, N.Ishikawa and T.Ogawa, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7796–7798.

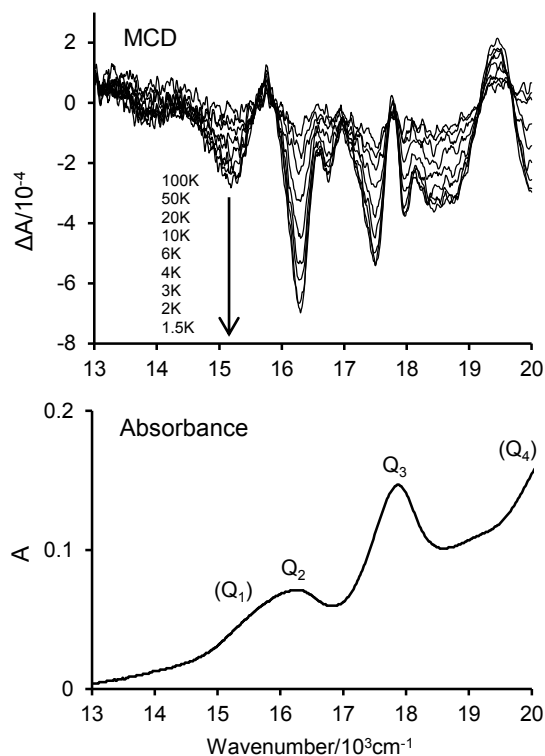


Fig. 1 上: MCD(1T)の温度依存、下: 吸収スペクトル

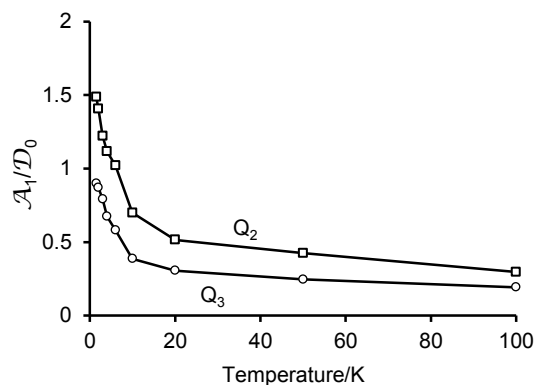


Fig. 2  $\mathcal{A}_1/D_0$  値の温度依存性

## 新規アニオン性スピנקロスオーバー錯体の構造と物性

(神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>、慶大理工<sup>4</sup>)○川向希昂<sup>1</sup>、高橋一志<sup>1</sup>、櫻井敬博<sup>2</sup>、太田仁<sup>3</sup>、山本崇史<sup>4</sup>、栄長泰明<sup>4</sup>

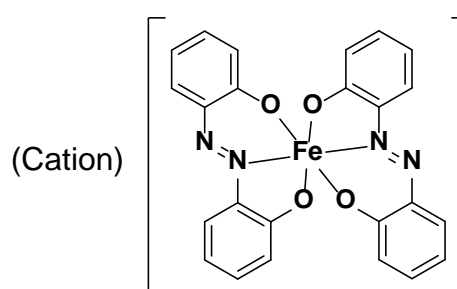
## Crystal structures and physical properties of novel anionic spin crossover complexes

(Kobe Univ.<sup>1</sup>, CSREA<sup>2</sup>, MPRC<sup>3</sup>, Keio Univ.<sup>4</sup>)○Kiko Kawamukai<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Takahiro Sakurai<sup>2</sup>, Hitoshi Ohta<sup>3</sup>, Takashi Yamamoto<sup>4</sup>,  
Yasuaki Einaga<sup>4</sup>

**【序論】**スピנקロスオーバー(SCO)現象とは、温度、圧力、光などの外部刺激により、高スピン(HS)状態と低スピン(LS)状態間で電子状態が変化する現象である。SCO錯体の多くは中性またはカチオン性であり、アニオン性のSCO錯体は非常に例が少ない。これまで八面体六配位のアニオン性SCO錯体は、 $N_2O_2S_2$ 配位圈を持つ配位子[1]とその誘導体の系のみしか知られていない。本研究では、三座配位子azp ( $H_2azp = 2,2'$ -azobisphenol)からなる新規アニオン系単核鉄(III)錯体の構造と物性を調べたところ、 $N_2O_4$ 配位圈を持つアニオン性単核鉄(III)錯体**1**がSCOを示すことを見出したので、対カチオンの異なる誘導体**1-3**の構造と物性と合わせて報告する。また、対カチオンとしてFe(III)カチオンとの錯体の合成を試みたところ、鉄(III)カチオンに対して $[Fe(azp)_2]$ アニオンがキレート配位した四核鉄(III)錯体**4**を形成することが分かったので、その構造と物性についても報告する。

**【実験】** $K[Fe(azp)_2]$ は文献[2]を参考に合成した。 $K[Fe(azp)_2]$ の水溶液と対応する四級カチオンの臭化物の水溶液を混合することで、錯体**1-3**を合成した。四核錯体**4**は $K[Fe(azp)_2]$ と $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (1/3当量)のアセトン溶液を反応させることで合成した。得られた錯体は、Bruker APEXII Ultraを用いて単結晶X線構造解析を行い、磁化測定は、Quantum Design MPMS-XLを用い、0.5 Tで、2 - 300 Kの温度範囲で測定した。

**【結果と考察】**錯体**1-3**の合成は複分解反応により行った。錯体**1-3**の単結晶X線構造解析を行ったところ、いずれの錯体も鉄(III)に対して配位子azpが三座配位子として2分子直交に配位し、 $N_2O_4$ 配位圈を持つ $[Fe(azp)_2]$ アニオンを形成していることが分かった(Fig. 2)。**3**のみ結晶溶媒として2分子の水が含まれていた。磁化率の温度依存性を測定したところ、300 Kにおいて、**2, 3**の $\chi_M T$ 値は、それぞれ、 $4.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ 、 $0.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であった。この値は、それぞれ、Fe(III)のHS状態( $S = 5/2$ )とLS状態( $S = 1/2$ )のスピンオンリーの値とほぼ一致した。一方、**1**の $\chi_M T$ 値は、300 Kでは $3.98 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ であり、HS状態であることが示唆された。温度減少と共に $\chi_M T$ 値は緩やかに減少し、90 Kでは $0.81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ まで減少した。従って、**1**は90 KではLS状態であることが示唆された。



- 1: Cation = tetramethylammonium  
 2: Cation = tetraphenylphosphonium  
 3: Cation = tetraethylammonium

Fig. 1 錯体の分子構造

錯体 **1** における SCO の確認のため、錯体 **1** の高温相と低温相の結晶構造解析を行った。293 K では Fe–O、Fe–N の配位結合長はそれぞれ、1.943(2)–1.985(2) Å、2.152(2)–2.167(2) Å であり、HS 状態の錯体 **2** と一致した。一方、90 K では Fe–O、Fe–N の配位結合長はそれぞれ、1.846(2) – 1.927(5) Å、1.9201(15) – 1.9514(17) Å であり、LS 状態の錯体 **3** と一致した。以上の結果から、[Fe(azp)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> アニオンは、SCO を示すことが明らかになった。これは、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 配位圈を持つ八面体六配位の鉄(III)錯体において初めての例である。

四核錯体 **4** は K[Fe(azp)<sub>2</sub>] と Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O のアセトン溶液を反応させることで黒色針状晶として得られた。**4** の単結晶 X 線構造解析の結果、鉄(III)四核錯体を形成し(Fig. 4)、組成は [Fe{Fe(azp)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>·3acetone であることが明らかになった。磁化の温度依存性 (Fig. 5) を測定した結果、300 K から 100 K 付近まで  $\chi_M T$  値が減少し、10.3 cm<sup>3</sup> mol<sup>−1</sup> K に達した。100 K 以下で急激に  $\chi_M T$  値が増加し、15 K 付近では 14.5 cm<sup>3</sup> mol<sup>−1</sup> K となった。これは、周辺の 3 つの鉄(III) と中心の鉄(III) がすべて HS 状態 ( $S = 5/2$ ) で反強磁性的に整列した場合の値 ( $\chi_M T = 15$  cm<sup>3</sup> mol<sup>−1</sup> K) に近く、錯体 **4** は 2–300 K の温度範囲において HS 状態であると考えられる。

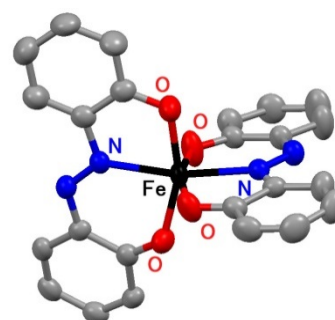


Fig. 2 [Fe(azp)<sub>2</sub>]<sup>−</sup> の分子構造  
(水素原子は省略)

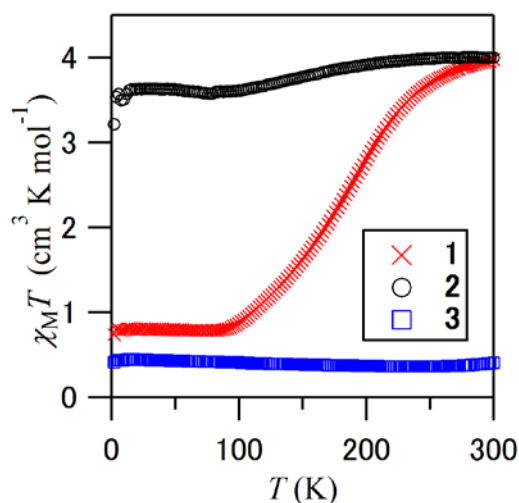


Fig. 3 **1**, **2**, **3** の  $\chi_M T$  対  $T$  プロット

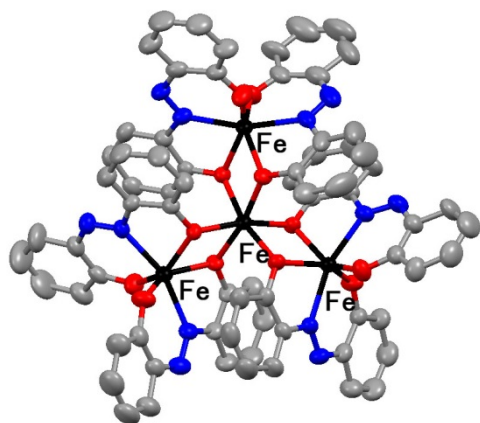


Fig. 4 錯体 **4** の分子構造  
(水素原子は省略)

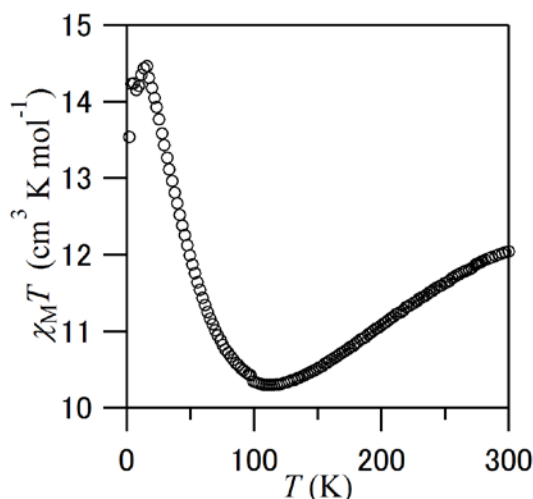


Fig. 5 錯体 **4** の  $\chi_M T$  対  $T$  プロット

[1] S. Floquet et al., *New. J. Chem.*, **27**, 341 (2003).

[2] E. W. Ainscouch et al., *Inorg. Chem.*, **19**, 3655 (1980).



## 4P-053

3つのニトロニルニトロキシドを置換した環状インドールトリマー誘導体の電子構造と物性  
(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>) 石井 雄大<sup>1</sup>・松下 未知雄<sup>1</sup>・阿波賀 邦夫<sup>1,2</sup>

### Electronic structures and magnetic properties of novel indole trimers carrying 3 nitronyl nitroxides

(<sup>1</sup>Dept. of Chemistry & <sup>2</sup>RCMS, Nagoya Univ.) Yudai Ishii<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

【序】環状インドール3量体 (TI)<sup>1</sup> は三対称性の平面π共役系を持ち、その誘導体においては分子結晶における比較的高いホール輸送機能や、縮退したフロンティア軌道を反映した多重項酸化種の生成などが見出されている<sup>2</sup>。本研究では TI 誘導体である *N*-エチルインドールトリマー (TETI) に安定ラジカル種であるニトロニルニトロキシド(NN)を3つ置換したドナーラジカル TETI-3NN を合成し、その電子構造と磁気的性質を検討した。

【結果と考察】TETI-3NN は TETI に Vilsmeier 反応によりホルミル基を導入した後、2,3-Bis(hydroxylamino)-2,3-dimethylbutane と反応させ、酸化鉛(IV)を用いて酸化することにより合成した。

[MS *m/z*: 894, calcd, 894.47 for C<sub>51</sub>H<sub>60</sub> N<sub>9</sub>O<sub>6</sub><sup>3+</sup>]

TETI-3NN のベンゼン溶液は青色を呈し、ESR スペクトルは6個の等価な窒素原子に基づく13本の超微細分裂を与えた。  
(*g* = 2.0071, *a<sub>N</sub>* = 0.244 mT (6N))。図2に

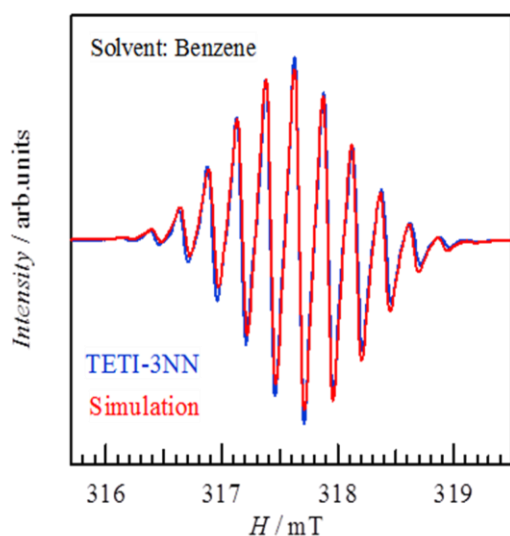


図1. TETI-3NN の ESR スペクトル

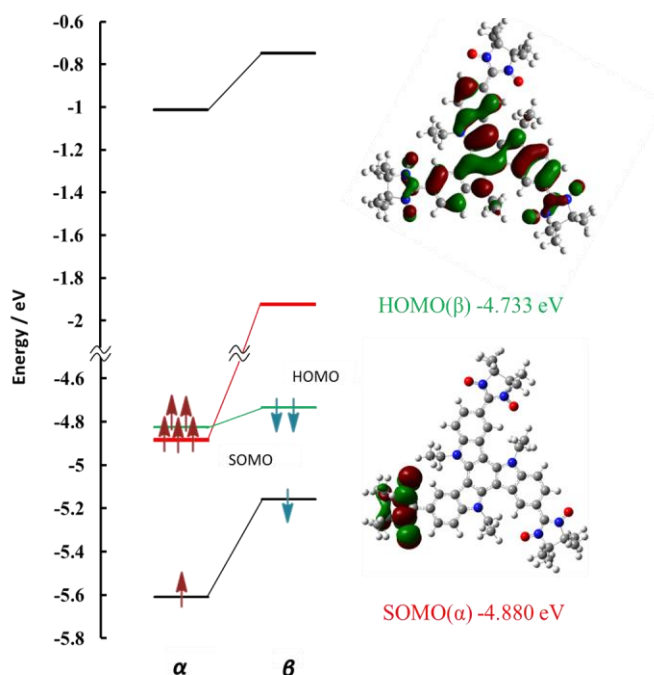
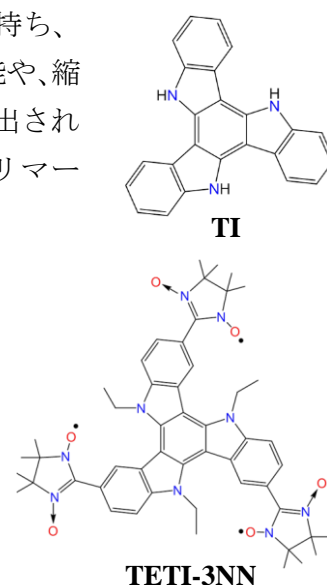


図2. TETI-3NN のエネルギー準位と分子軌道(UB3LYP/6-31G\*)

密度汎関数法により求めた **TETI-3NN** の分子軌道を示す。**SOMO** は NN 部に局在しているが、そのエネルギーは **TETI** に由来する **HOMO** のエネルギーを下回っている。また、**HOMO** は **SOMO** の存在によりスピン分極を受け、 $\alpha$  スピンと  $\beta$  スピンで軌道エネルギーが分裂している。この分裂幅 ( $E_{\text{HOMO}(\alpha)} - E_{\text{HOMO}(\beta)}$ ) は NN が1つ置換したものや、2つ置換したものと比較すると大きく、同じスピン源を用いてもスピン数を増やすことでスピン分極を高められることを示唆している(表 1)。

**TETI-3NN** の微分パルスボルタンメトリーを測定したところ、第 1 酸化波は 2 波目、3 波目より大きく、ピークの積分比は 3.5:1:1 と求められた。ドナー母骨格である **TETI** と NN 部位の参照物質である **Ph-NN** の第一酸化還元電位の差が 60 mV と近いことから、**TETI-3NN** の 1 波目のピークには **TETI** と NN の両方のピークが含まれていることが示唆される(図 3)。

次に、**TETI-3NN** について、電解質溶液中で電位を走査しながら UV-vis スペクトルを測定した結果を図 4 に示す。電位が 1.0~1.5 V の範囲で 2.0 eV 付近及び 3.6 eV 付近のピークが減少し、2.9 eV 付近のピークが増大する挙動が見られ、それぞれ、NN、母骨格の **TETI**、及び **TETI** のイオンラジカル種の吸収ピークに帰属される。これらの結果はドナー一部とラジカル部の両方で酸化が起きていることを示している。このことは、溶媒効果を考慮した計算においては **SOMO** と **HOMO** のエネルギーが 70 meV 以下まで接近することからも支持される。固体の磁性、及び電荷輸送特性についても議論する。

表 1. TMTI-*n*NN の HOMO( $\alpha$ )と HOMO( $\beta$ ) 及びエネルギー差

NN	$E_{\text{HOMO}(\alpha)}$ / eV	$E_{\text{HOMO}(\beta)}$ / eV	$E_{\alpha-\beta}$ / eV	$E_{\alpha-\beta}$ / K
1	-4.799	-4.759	0.041	470.4
2	-4.798	-4.731	0.067	779.8
3	-4.823	-4.737	0.085	991.3

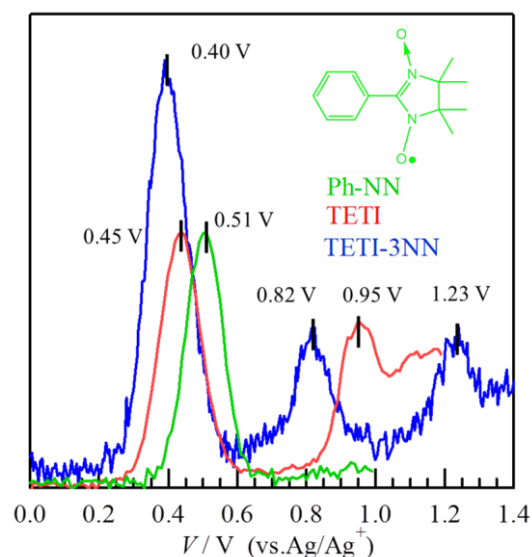


図 3. TETI-3NN, TETI, Ph-NN の微分パルスボルタンメトリー(電解質: 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>N·ClO<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

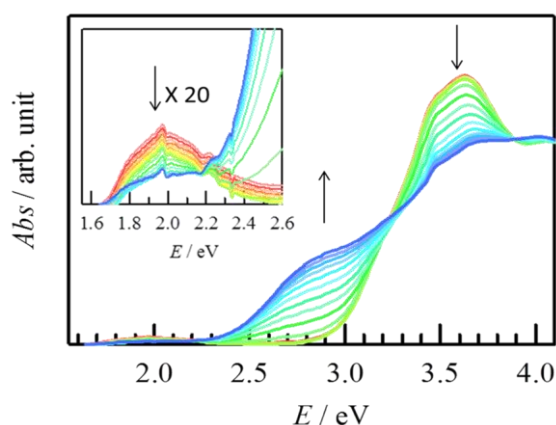


図 4. TETI-3NN の電解吸収スペクトル ( $E=0.0\sim 2.0\text{V}$  vs. Ag/AgCl, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 0.1M *n*-Bu<sub>4</sub>N·ClO<sub>4</sub>)

## References

1. N. Robertson, S. Parsons, R. A. Coxall, A. R. Mount, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043.
2. 小木曾 達哉、松下 未知雄、阿波賀 邦夫、第4回分子科学討論会 **2010**, 3C07.

## ビフェニル骨格を有する $S = 3/2$ を目指したトリラジカルの研究

(電通大院先進理工)○野澤 明, 石田尚行

### Study on $S = 3/2$ Triradicals Having 5-Biphenyl-1,3-phenylene Bridges

(The University of Electro-Communications)○ Akira Nozawa, Takayuki Ishida

#### 【序論】

高スピン分子は磁性材料のビルディングブロックとして有用である。先行研究としてフェニル骨格を有する安定な  $S = 3/2$  高スピン純有機トリニトロキシドラジカル(図 1)が報告されている<sup>1)</sup>ことを参考にして、本研究では立体保護基の *t*-ブチル基を平面で  $\pi$ - $\pi$  相互作用を可能とするフェニル基に替えることを目指した。具体的には  $S = 3/2$  を目指したトリニトロキシドラジカル(図 2)の合成を行い、物性を評価することにした。

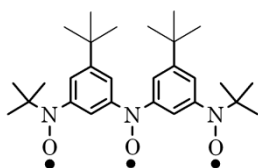


図 1.  $S = 3/2$  高スピン純有機ラジカル

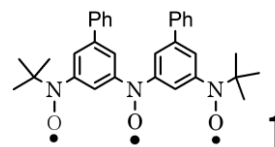
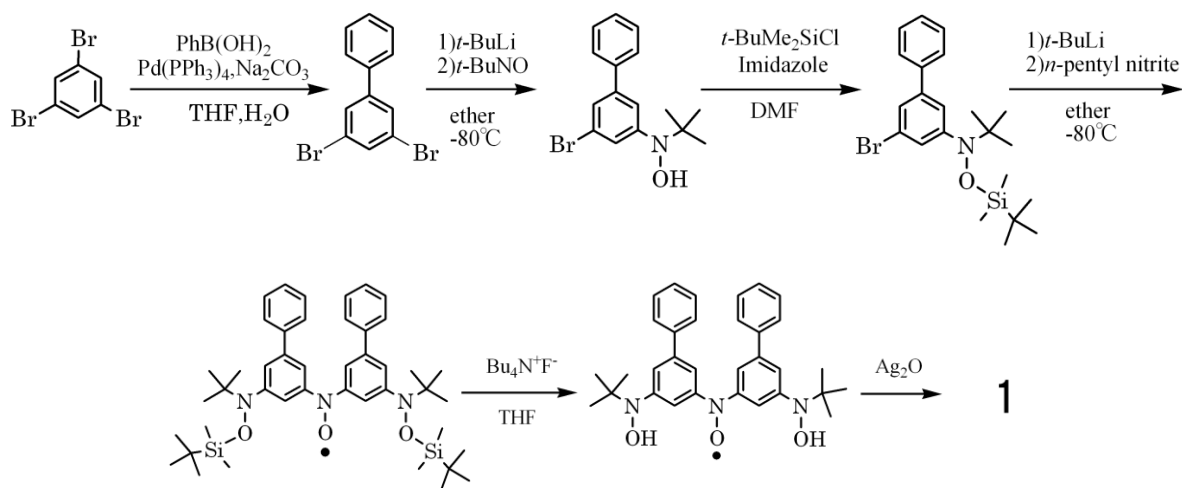


図 2.  $\pi$ - $\pi$  相互作用が可能な目的物

#### 【合成】

目的物のトリラジカル **1** は以下のスキームにより合成した。トリブロモベンゼンに鈴木カップリングを用いてビフェニル骨格を得て、これにリチウム試薬を経由した常法により *t*-ブチルヒドロキシルアミンを導入した。ヒドロキシルアミンを保護<sup>2)</sup>した後、再びリチオ化の手法により対称ニトロキシド<sup>3)</sup>を得た。これを脱保護<sup>2)</sup>し、酸化銀で酸化することにより、目的物 **1** を総収率 3% で得た。

#### < **1** の合成経路 >



## 【結果と考察】

**1** についてトルエン中の室温における ESR スペクトルを図 3 に示す。このブロードの一本線から  $g = 2.00569$ ,  $\Delta H_{pp} = 16.26 \text{ G}$  と求められた。線幅の増大は分子内ラジカル間での双極子-双極子相互作用によるものであると考えられる。

**1** の微細構造を調べるために 100 K において

凍結トルエン中で無配向 ESR スペクトルを測定した(図 4)。

その結果、 $g = 2.00513$ , 零磁場分裂パラメーター  $|D|/hc = 8.996 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E|/hc = 0.374 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  と求められた。また、禁制遷移である  $\Delta m_s = \pm 2, 3$  は観測されなかった。これらの値は類似化合物(図 1)の  $|D|/hc = 8.73 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E|/hc = 0.25 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  の値<sup>1)</sup>と比較して、少し大きな値をとることが分かった。 $S = 3/2$  として行ったシミュレーションは、実測スペクトルと良い一致を示した。また、解析ツール Easy Spin を用いてゼーマン図を描くことにより(図 5)、 $x, y, z$  方向での遷移との対応を確認できた。

## 【まとめ】

目的物のトリラジカル **1** を合成することに成功し、100 K での凍結溶液 ESR 測定により微細構造も観測することができた。今後、この合成物 **1** の ESR スペクトルの温度変化の測定を行い、基底スピン状態が  $S = 3/2$  であるかどうかを調査する予定である。

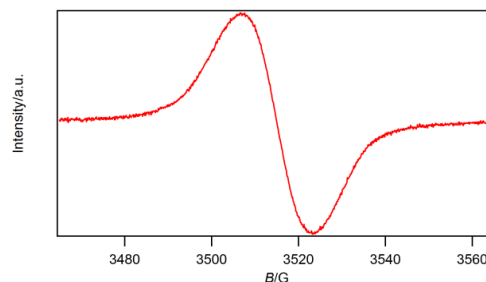


図 3. **1** の 300 K での溶液 ESR

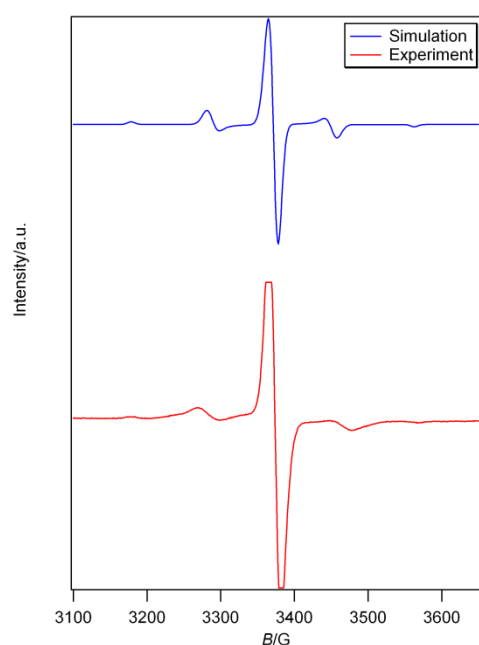


図 4. **1** の 100 K での凍結溶液 ESR  
(上：シミュレーション、下：実測)

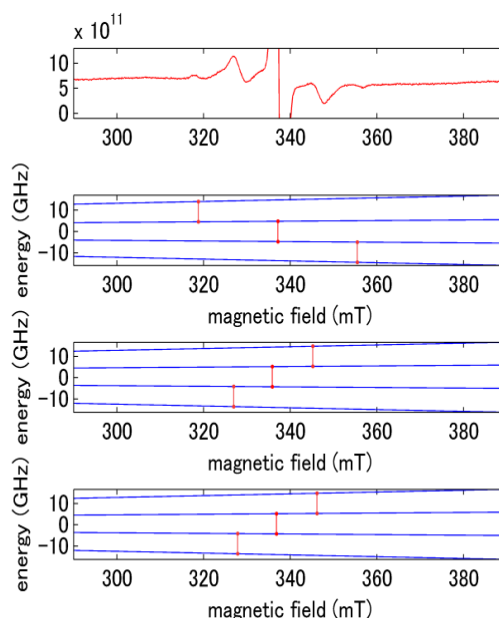


図 5. Easy Spin 解析  
(上から実測、 $z$  方向、 $x$  方向、 $y$  方向)

## 【引用文献】

- 1) T. Ishida, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*. 2) E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- 3) C. Berti, *Synthesis* **1983**, 793.

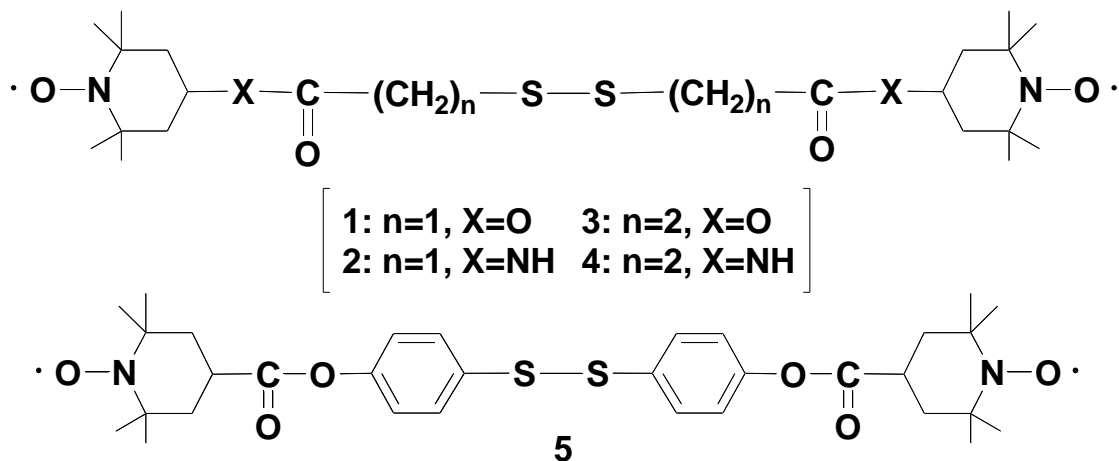
## 4P055

ジスルフィド結合を有する有機ラジカル化合物類の構造と機能性  
(兵庫県大院物質理\*・村田製作所\*\*) ○藤倉昂紀\*・坪 広樹\*・  
山田順一\*・佐藤正春\*\*・中辻慎一\*

### Structures and Properties of Organic Radical Compounds Containing A Disulfide Bond

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo\*,  
Murata Manufacturing Company\*\*) ○Kouki Fujikura\*, Hiroki Akutsu\*,  
Jun-ichi Yamada\*, Masaharu Satoh\*\*, Shin'ichi Nakatsuji\*

【序】当研究室では、新規な複合機能性有機スピン系の開発研究を進めているが、本研究ではその一環として、磁性とともに充放電特性を示すことが期待される、ジスルフィド結合を有する有機ラジカル塩類の開発研究を行った。具体的には、アルキルあるいはフェニルスペーサーと末端部にニトロキシドグループを有する化合物(1~5)の合成を行い、それらの構造と機能性を調べた。



【実験】ジチオグリコール酸または3,3'-ジチオジプロピオン酸に、室温でDCC, DMAP存在下に4-アミノTEMPOまたは4-ヒドロキシTEMPOを作用させて、ジスルフィド誘導体1~4を合成した。同様に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジ

スルフィドに 4-カルボキシ TEMPO を作用させて、ジスルフィド誘導体 **5** を得た。得られた 5 種類の化合物の電気化学的特性を CV で、磁性を SQUID でそれぞれ調べた。

【結果と考察】ジスルフィド誘導体 **1** ~ **5** の CV データより、いずれの化合物においても、TEMPO ラジカルに基づく酸化電位が 0.73~0.78V に、やや還元性が低いもののジスルフィド結合に基づく還元電位が -0.99~-1.09V にそれぞれ観測され、充放電特性の発現が期待された。

一方、SQUID による磁性データから、**3** および **5** はキュリー・ワイス型の挙動を示し、**3** では弱い強磁性的相互作用が、**5** では反強磁性的相互作用が観測された。また、**4** には 1D Heisenberg 型の反強磁性的相互作用が観測されたが、それは X 線解析による結晶構造 (図 1) において、ラジカル N-O 部位がほぼ一次的にスタックしていることを反映しているものとして理解できた。

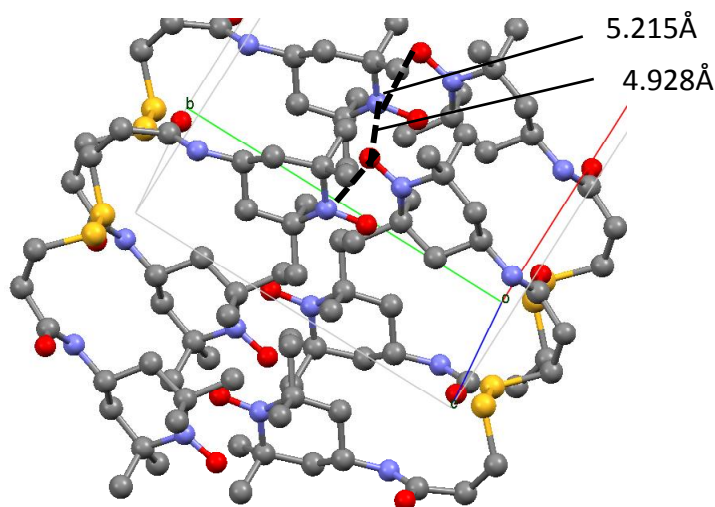


図 1. ジスルフィド誘導体 **4** の結晶構造

これらのうち、**3** と **5** の充放電特性を検討したところ、**5** では初回の放電過程で  $428 \text{ AhKg}^{-1}$  という大きな容量密度を示したが、2 回目以降では大きく減少した。一方、**3** では初回の放電過程の容量密度は  $326 \text{ AhKg}^{-1}$  であったが、**5** と比べて容量密度の劣化は小さいことがわかった。また、**4** については現在検討中であり、その結果は当日発表する予定である。

## 新規な有機色素ラジカル塩類の構造と機能性

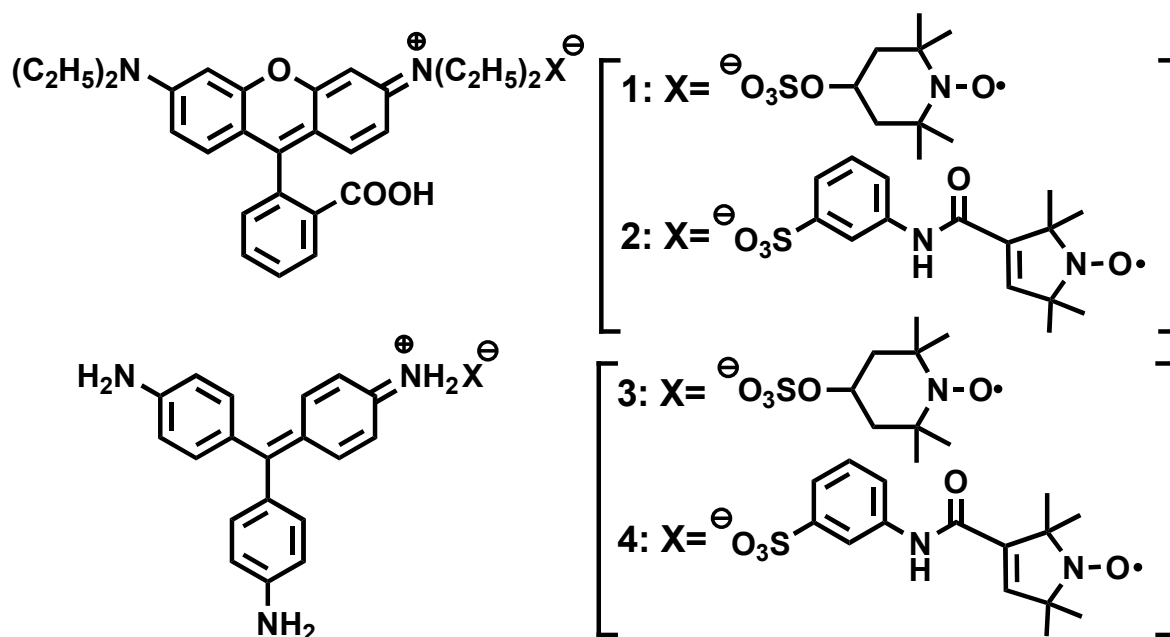
(兵庫県大院物質理) ○川原勇汰・坪 広樹・山田順一・中辻慎一

## Structures and Properties of New Organic Dye Radical Salts

(Graduate School of Material Science, University of Hyogo) ○Yuta Kawahara,

Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji

【序】当研究室では、新規な複合機能性有機スピンの開発研究を進めているが、本研究ではその一環として、磁性とともに光増感特性を示すことが期待される、有機色素ラジカル塩類の開発研究を行った。具体的には、カチオン部に増感色素を有し、アニオン部にニトロキシドラジカル置換スルフォネートを有する4種類の有機ラジカル塩類(1-4)を合成し、それらの構造と機能性を調べた。



【実験】ローダミン B (Cl 塩) とオキシ TEMPO スルフォネート (Na 塩) あるいはメタ PO カルバモイル置換フェニルスルフォネート (Na 塩) との塩交換反応により、塩 1 を 11%、塩 2 を 31% の収率で合成した。塩 1 および 2 はいずれも、FAB-MS スペクトル (正および負) および X 線結晶構造解析によって確認した。また、パラロザニン (Cl 塩) とオキシ TEMPO スルフォネート (Na 塩) あるいはメタ PO カルバモイル置換フェニルスルフォネート (Na 塩) との塩交換反応によって、塩 3 が 30%、塩 4 が 87% の収

率で得られた。これらも FAB-MS スペクトルで確認したが、X 線結晶構造解析に適した単結晶は未だ得られていない。得られた 4 種類のラジカル塩の電気化学的特性を CV で、磁性を SQUID で、光吸収特性を UV/VIS スペクトルでそれぞれ調べた。

【結果と考察】 4 種類のラジカル塩 1 ~ 4 の CV データを下表に示す。

表 1. ラジカル塩 1 ~ 4 の電気化学的特性

Compound	$E_1^{OX}/V$	$E_1^{RED}/V$	$E_2^{RED}/V$
1	0.71	-0.98	-1.17
2	0.87	-0.94	-1.14
3	0.73	-0.56	-0.96
4	0.87	-0.62	-1.07

V vs. SCE; 0.1M n-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN; scan rate 50mV/s at rt.

ラジカル塩 1 および 3 には TEMPO ラジカル、塩 2 および 4 には PO ラジカルに基づく第一酸化電位が観測され、塩 1 および 2 ではローダミン B カチオン、塩 3 および 4 ではパラロザニリンカチオンに基づく第一および第二還元電位がそれぞれ観測され、いずれの塩も両性の性質をもっていることがわかった。また、第一および第二還元電位の比較から、塩 3 および 4 の方が塩 1 および 2 より電子受容性が大きいことが明らかとなった。

一方、SQUID による磁性データから、いずれもキュリー・ワイス型の挙動を示すことがわかり、塩 1 には弱い強磁性的相互作用が、塩 2 ~ 4 には反強磁性的相互作用が観測されたが、磁氣的相互作用の大きさは、ローダミン B 塩 1, 2 に比べて、パラロザニリン塩 3, 4 の方が大きいことがわかった。また、水溶液中の UV/VIS スペクトルにおいては、ローダミン B 塩 1, 2 では 554nm に、パラロザニリン塩 3, 4 では 539nm にそれぞれの発色団に基づく強い吸収が観測された。

現在、これらのラジカル塩類の太陽電池特性についても検討を進めており、その結果も当日発表する予定である。



## 強相関電子系環状チアジラジカルへのキャリア注入

(名大院理<sup>1</sup>, 名大物質国際研<sup>2</sup>, 阪大院工<sup>3</sup>)

○水野麻人<sup>1</sup>, 松下未知雄<sup>1</sup>, 阿波賀邦夫<sup>2</sup>, 酒巻大輔<sup>3</sup>, 関修平<sup>3</sup>

### Carrier Injection into Strongly-Correlated Electron Systems of Thiazyl Radicals

(Grad. Sch. of Sci., Nagoya Univ.<sup>1</sup>; RCMS, Nagoya Univ.<sup>2</sup>; Grad. Sch. of Eng., Osaka Univ.<sup>3</sup>)

○Asato Mizuno<sup>1</sup>, Michio M. Matsushita<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>2</sup>,

Daisuke Sakamaki<sup>3</sup>, Shuhei Seki<sup>3</sup>

#### 【序】

強相関化合物は、分子間に強い相互作用をもち、その特異な磁気・電子物性から注目を集めている。TTTA(1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl, 図 1)は、S-N 及び S-S 間の相互作用により 3 次元的ネットワークを形成する中性ラジカルであり、大きなヒステリシスを有する常磁性-反磁性転移( $T_{c\downarrow} = 230$  K,  $T_{c\uparrow} = 305$  K)[1]及び光誘起相転移[2]を起こすことが知られている。特に、高温相は、結晶構造解析(図 2)[1]及び理論計算[3]の結果からモット絶縁体であることが示唆され、電子物性の観点から非常に興味深い。今回我々は、この高温相に着目し、電界効果トランジスタ(FET)によるキャリア注入を試みた。SiO<sub>2</sub>を絶縁層とするFETに加えて、イオン液体を絶縁層とする電気二重層FETを作製し、トランジスタ特性を測定した。

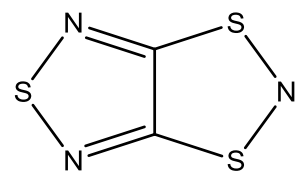


図 1. TTTA の分子構造

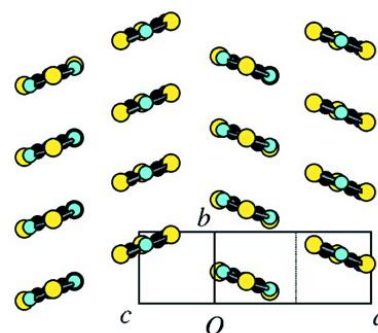


図 2. TTTA(高温相)の結晶構造

#### 【実験】

TTTA を文献の方法[4]を改良して合成し、昇華精製することでブロック状結晶を得た。白金楡形電極基板上に単結晶 FET(絶縁層 SiO<sub>2</sub>)を作製し、トランジスタ特性の温度依存性を測定した。また、スピコート法により、同様の基板上に TTTA 薄膜を形成し、イオン液体 DEME-TFSI (*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を滴下後、白金電極(ゲート)を挿入し、電気二重層 FET を作製した。

#### 【結果と考察】

TTTA 単結晶 FET の伝達特性を図 3 に示す。p 型半導体特性を示し、最高で  $\mu = 2.2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> の移動度が得られた。これにより、高温相へのキャリア注入が確認できた。図

4にTTTA単結晶FETにおける伝達特性の温度依存性を示す。250 K付近において、高温相から低温相への相転移と考えられる電流値の急激な減少がみられた。この時、パイエルス絶縁体と考えられる低温相においては、熱活性型の挙動を示したが、高温相では、温度低下に伴い電流値が増加するという逆の傾向が見られた。これは、モット絶縁体へのキャリア注入による特異な挙動であると考えている。すなわち、電界効果によりキャリアが注入された表面だけが伝導性を担うだけでなく、固体内部までも伝導性を持ち金属状態になったことが示唆される。

図5にイオン液体 DEME-TFSI を絶縁層とした薄膜FETの伝達特性を示す。 $\mu = 5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、閾値電圧  $V_{th} = -0.67 \text{ V}$  と求めた。SiO<sub>2</sub>を絶縁層とした薄膜FETでは、 $\mu = 4.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $V_{th} = -20 \text{ V}$ であり、電気二重層形成による移動度の向上及び低電圧駆動を達成した。

以上、TTTAに対してFETによるキャリア注入を行い、p型半導体特性を引き出すことができた。単結晶FETの温度依存性においては、高温相において温度低下に伴い電流値が増加するという金属状態を示唆する結果が得られた。また、薄膜FETについては、電気二重層形成による移動度の向上及び低電圧駆動を達成した。当日は、単結晶における電気二重層FET、サラウンドゲートFETの結果についても述べる。

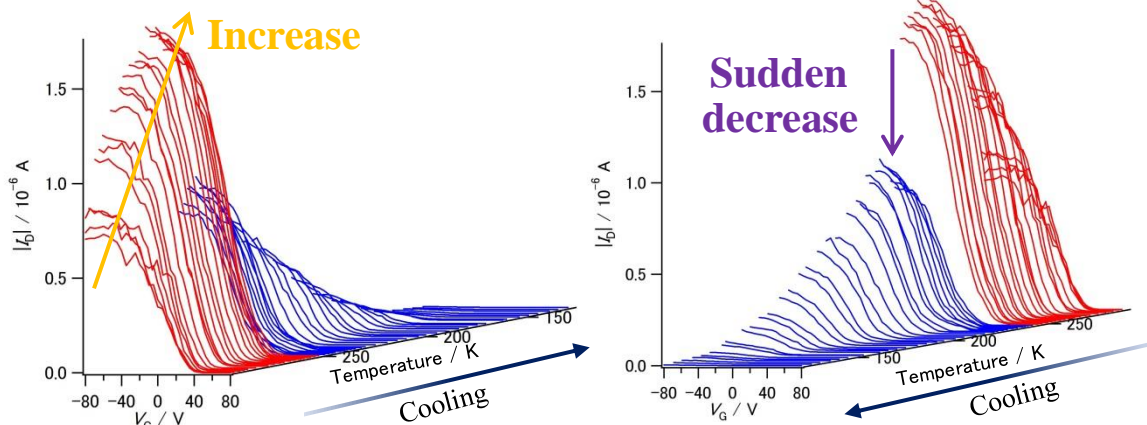


図4. TTTA単結晶FETにおける伝達特性の温度依存性

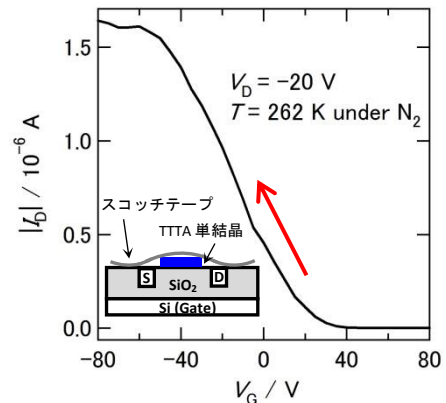


図3. TTTA単結晶FETの伝達特性

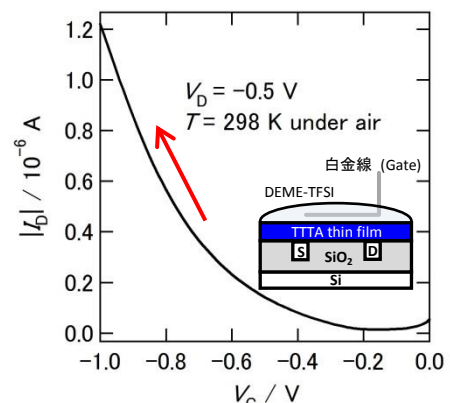


図5. イオン液体(DEME-TFSI)を絶縁層としたTTTA薄膜FETの伝達特性

[1] W. Fujita and K. Awaga, *Science*, 1999, **286**, 261.  
 [2] H. Matsuzaki, W. Fujita, K. Awaga and H. Okamoto, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 17403.  
 [3] M. Furuya, Y. Kawazoe and K. Ohno, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2004, **5**, 689.  
 [4] G. Wolmershäuser and R. Johann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1989, **28**, 920.

## フラーレンの巨大な熱電効果と分子シミュレーション解析

(奈良先端大・物質創成) ○小島 広孝, 戸松 康行, 阿部 竜, 伊藤 光洋, 松原 亮介,  
中村 雅一

### Giant thermoelectric effect and molecular simulation study of fullerene

(NAIST) ○Hiroataka Kojima, Yasuyuki Tomatsu, Ryo Abe, Mitsuhiro Ito, Ryosuke Matsubara,  
Masakazu Nakamura

【序】廃棄されるエネルギーを回収利用するエナジーハーベスティング技術が、近年盛んに研究されている。中でも熱はエネルギーの最終形態とも言え、様々な経済活動に伴う排熱が環境に薄く広く存在している。それを効率よく回収するために、大面積フレキシブルな熱電素子が有望視されている。有機熱電材料は、そのような要求に文字通り柔軟に対応することができるが、無機熱電材料と比較して熱電変換効率が低く、実用化への課題は多い。これまで PEDOT:PSS やカーボンナノチューブなどの複合材料を筆頭に、幾つかの材料について報告されているが、その多くは従来の熱電理論から想定される物性値に留まっている。

本研究ではフラーレン  $C_{60}$  の熱電特性に着目した。 $C_{60}$  は、金属錯体や炭酸セシウム塩により電荷ドーパされた共蒸着膜の熱電特性について報告例があり、いずれも約 1 mV/K という高い値が報告されている[1,2]。一方で、不純物を添加していない  $C_{60}$  については、極めて高抵抗のせい、未だ報告がない。そこで高真空・高入力インピーダンスのゼーベック係数評価装置を独自作成し[3]、極めて高純度な  $C_{60}$  薄膜試料の熱電測定を行った。一方、 $C_{60}$  はほぼ完全な球体の分子であり、結晶状態でさえ各分子は回転運動をしている。この特徴的な分子運動と熱電特性との関連に着目し、分子動力学計算 (MD) による考察を併せて行った。

【実験】図 1 のように、ガラス基板上に金電極を二対蒸着し、一方を温度計測用、もう一方を熱起電力測定用とした。基板にヘキサメチルジシラザン (HMDS) トルエン溶液による疎水化処理を行った後、ゼーベック係数評価装置 (真空度約  $10^{-7}$  Pa) 内に移し、高純度フラーレンをクヌーンセンサーからの真空蒸着法によって成膜した。得られた薄膜は、ほぼ無配向な多結晶膜であることが X 線回折法によって確認された。成膜後、in-situ にて電流電圧特性および熱起電力測定を行い、導電率  $\sigma$  とゼーベック係数  $\alpha$  をそれぞれ算出した。測定終了後、段差計による膜厚測定を行った。

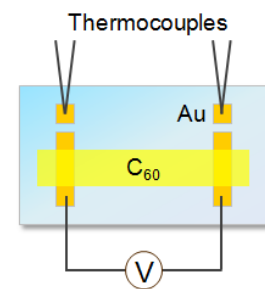


図 1 試料薄膜への接続。

【計算】実際の結晶構造を基に  $C_{60}$  500 分子を一辺約 70 Å の立方体セル内に並べ、分子動力学ソフトウェア Gromacs を用い、分子シミュレーションを行った。力場には GROMOS 53A6 を用い、周期境界条件、NVT アンサンブルにて 100 ps MD 計算を行った。得られたトラジェクトリから回転相関関数を算出し解析した。

【結果と考察】 300 K 前後における熱電測定結果を図 2 に示す. 図 2 の傾きから, ゼーベック係数 124 mV/K という極めて大きな値が得られた. これは既報の共蒸着膜における値が, 非縮退半導体における理論曲線上に分布し, ゼーベック係数が 1 mV/K 程度であることと対照的な結果である (図 3). パワーファクターは  $P = \alpha^2 \sigma$  で算出されることから, 巨大なゼーベック係数は熱電効率を上げるための効果的な戦略の一つになりうる. また, 複数回の測定によって, 正と負の巨大なゼーベック係数が別々に得られた. これは膜中平衡状態での多数キャリアが正孔の場合と, 電子の場合の両方がありうることを示している. フラーレンは一般に n 型半導体特性を示すが, 高純度 C<sub>60</sub> 薄膜はそのフェルミ準位がバンドギャップのほぼ中央に位置しており, わずかな不純物や基板界面の影響により, 極性が変化しやすいと考えられる.

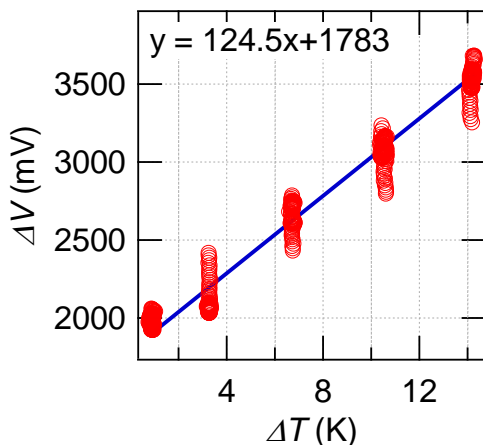


図 2 熱電測定結果. 直線でフィッティングし, ゼーベック係数を求めた.

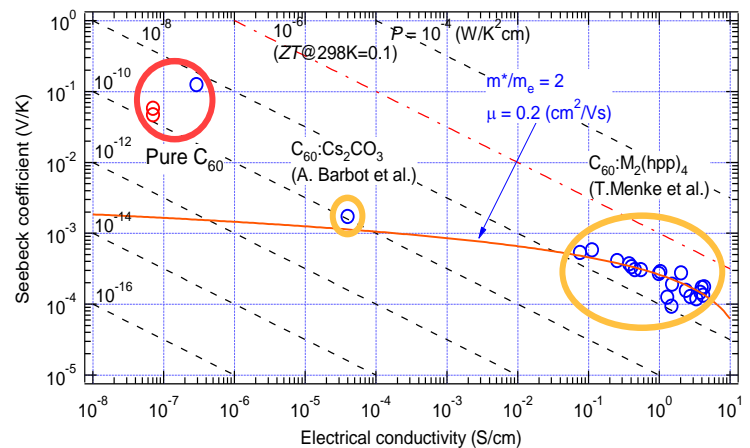


図 3 本研究で得た C<sub>60</sub> と, 既報の C<sub>60</sub> 共蒸着膜の導電率とゼーベック係数. 赤線は理論曲線を表す.

実験で得られた巨大ゼーベック効果の起源を探るため, 分子シミュレーションによる考察を行った. 得られた MD トラジェクトリから求めたいくつかの温度における回転相関関数を図 4 に示す. 図 4 は分子の回転運動の緩和時間を表し, 温度 100 K では分子の回転運動が遅く, 回転が緩和されるまでに比較的長時間を要することがわかる. 温度を上げていくと, 回転運動が促進され, 短時間で緩和される. この結果から, 温度によって電子のフェルミ分布が変化することによる従来概念のゼーベック効果とは異なり, 分子の回転運動が変化することによるキャリア輸送特性の変化が示唆された.

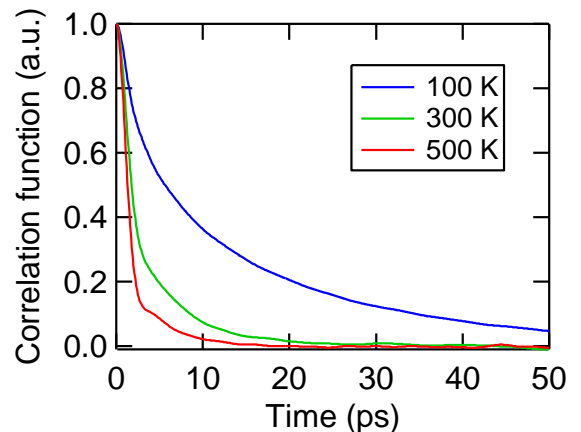


図 4 規格化した回転相関関数.

#### 【参考文献】

- [1] T. Menke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 093304.
- [2] A. Barbot *et al.*, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 2785.
- [3] M. Nakamura *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**, *1197*, 1197-D09-07.

PEEM による  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  上金薄膜の二次元フラクタルパターン観測

(横国大工<sup>1</sup>, 東大院総合文化<sup>2</sup>, 阪大産研<sup>3</sup>) ◦山口 哲広<sup>1</sup>, 母袋 雄也<sup>2</sup>, 三原 識文<sup>2</sup>,  
水野 皓司<sup>2</sup>, 青木 優<sup>2</sup>, 首藤 健一<sup>1</sup>, 小林 光<sup>3</sup>, 増田 茂<sup>2</sup>

Two dimensional fractal pattern of Au thin film on  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  observed by PEEM

(Yokohama National Univ.,<sup>1</sup> The Univ. of Tokyo,<sup>2</sup> Osaka Univ.<sup>3</sup>) ◦Tetsuhiro Yamaguchi,<sup>1</sup> Yuya Motai,<sup>2</sup> Shimon Mihara,<sup>2</sup> Koji Mizuno,<sup>2</sup> Masaru Aoki,<sup>2</sup> Kenichi Shudo,<sup>1</sup> Hikaru Kobayashi,<sup>3</sup> Shigeru Masuda<sup>2</sup>

【序】金属や半導体表面に金属を蒸着すると、結晶成長の過程でしばしばフラクタルパターンが観測される[1, 2]. このような金属薄膜の構造変化はデバイス作製においても重要な情報であるが、報告例が少ないのが現状である. 本研究では、 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上 Au 蒸着膜を対象として、加熱による Au 原子の表面移動や凝集過程を光電子放射顕微鏡(PEEM)で観測した. Hg(Xe)ランプによる PEEM では仕事関数の大小を反映した像が得られる. 加熱により  $\mu\text{m}$  スケールで二次元構造パターンが出現した.

【実験】自然酸化された Si(100)基板を RCA 洗浄し、その上にカバーガラス(厚さ 0.2 mm)をマスクとして密着させて Au を真空蒸着した. 基板は室温に保ち、真空チャンバの背圧  $4 \times 10^{-7}$  Torr, 蒸着速度 0.1 nm/min の条件で試料を作製した. Au の膜厚は水晶振動子膜厚計により制御した. 次に、試料を超高真空電子放射顕微鏡[3]に取り付け、PEEM 像(空間分解能: 0.3  $\mu\text{m}$  以下)の観測を行った. PEEM に用いた紫外光源は、Hg(Xe)ランプ( $h\nu \leq 5.65$  eV)である.

【結果と考察】 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上の Au 蒸着面(膜厚 $\sim 6$  nm)と  $\text{SiO}_2$  境界領域における PEEM 像を Fig. 1 (a)に示す. 明部が Au, 暗部が  $\text{SiO}_2$  に対応する.  $\text{SiO}_2$  の O 2p 価電子帯(IP = 9.9 eV)は、照射光のエネルギー( $h\nu = 5.65$  eV)よりも深いため、光電子放出が起こらず暗く観測されている. 一方、Au 蒸着面では光電子放出が起こり、明るく観測されている. Au テラスの黒い斑点は試料導入の際に付着した不純物、蒸着の際に生じた構造欠陥であると考えられる.

試料を $\sim 300$  °Cで加熱すると(Fig. 1 (b)), Au/ $\text{SiO}_2$  境界に沿って「ひび」のような暗部が Au 蒸着面の内側に広がる. この現象は、加熱によって Au 原子が拡散・再凝集した結果、Au 蒸着面の境界部分が原子密度の変化や結晶化に伴う潜熱などにより不均一になり、直線的

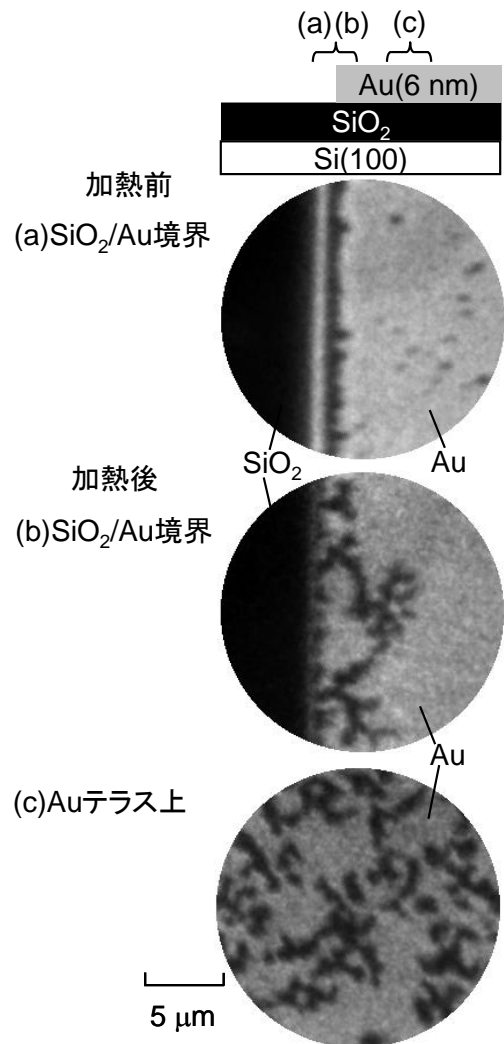


Fig. 1.  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上 Au 蒸着膜 (6 nm) (a), 加熱後の境界(b), およびテラス(c)における PEEM 像.

な界面が不安定化したことによると考えられる。また、ひびの領域は  $\text{SiO}_2$  領域に比べると少し明るく観測された。これは、 $\text{SiO}_2$  基板上に束縛された Au 原子が単原子層レベルで残存しているからと考えられる。Au テラス上(Fig. 1 (c))においても、暗い不規則な構造が全体に広がっていることが分かる。

視野拡大法による解析結果を Fig. 2 に示す。(a)はテラスにおける PEEM 像を二値化したもの、(b)は視野の半径  $R$  と暗部の面積  $A$  の対数プロットを表す。図から明らかなように、 $\log A$  と  $\log R$  は一次の関係にある。よってこの構造はフラクタルであると結論づけられる。フラクタル次元  $D$  は、 $A \sim R^D$  の関係から求められ、 $D = 1.9$  であった。代表的なフラクタル形成のモデルとして、拡散律速凝集(DLA)とパーコレーションがある。DLA は、無限遠方からランダムウォークで接近する粒子が、核となる固体に付着してクラスターを形成するモデルで  $D = 1.7$  である。一方、パーコレーションモデルでは、ある確率で格子点(サイト)上やつなぎめ(ボンド)上に粒子を置きクラスターを形成する素過程からなる。この場合、 $D = 1.89$  であり、本研究で観測されたフラクタルパタンもこの二次元パーコレーションモデルと類似したモデルで記述示す。  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  上の金薄膜成長過程においてもフラクタルパタンが観測され、 $D = 1.9$  のパーコレーションモデルで解釈されている[4]。

Fig. 3 に  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 上 Au(100 nm)薄膜における加熱後の PEEM 像を示す。明るい領域と暗い領域による斑状のパタンが  $\mu\text{m}$  スケールで形成されている。これは、場所により結晶化の進行が異なり、表面における Au 密度の違いを反映しているからと考えられる。Au の仕事関数は、多結晶で  $\phi = 5.1 \text{ eV}$ 、(110)面では  $\phi = 5.20 \text{ eV}$ 、(111)面では  $\phi = 5.26 \text{ eV}$  であり、表面原子密度の増加に伴い大きくなる。暗い領域、つまり仕事関数の大きい領域では、Au 原子が拡散・凝集し、より結晶性の高い面を形成していると考えられる。このような不均一な結晶化は多結晶 Cu の加熱過程でも報告されている[5]。

#### 【References】

- [1] R. Q. Hwang et al., *Phys. Rev. Lett.* 67, 3279 (1991).
- [2] K. Sekar et al., *Solid State Commun.* 96, 871 (1995).
- [3] T. Kamada et al., *Surf. Sci.* 602, 724 (2008).
- [4] R. F. Voss et al., *Phys. Rev. Lett.* 49, 19 (1982).
- [5] Takeharu Sugiyama et al., *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 137, 193 (2004).

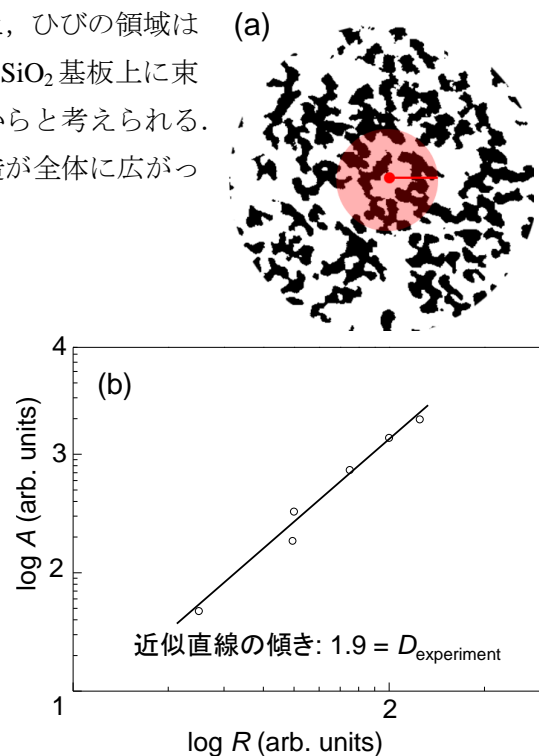


Fig. 2. (a) Au テラス領域における PEEM の二値像. (b)  $\log A - \log R$  プロット.

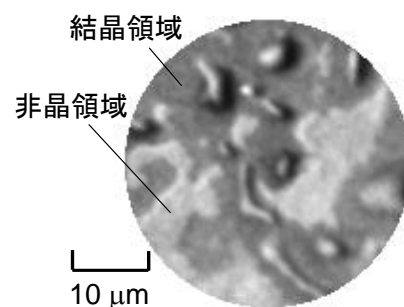


Fig. 3. Au(100 nm) 加熱後のテラスにおける PEEM 像.

## 4P060

### 高速 AFM による構造規制 Pt ナノ微粒子溶解の電位依存性の観測

(千葉大院工) ○亀山雅由、山田雄太、中村将志、星永宏

### Real-time observation of the dissolution of shape-controlled Pt nanoparticles at various potentials

(Chiba University) ○M. Kameyama, Y. Yamada, M. Nakamura, N. Hoshi

【序】燃料電池自動車の電極触媒には Pt ナノ微粒子が使用されているが、Pt ナノ微粒子が高電位となる空気極で溶解し、酸素還元反応の有効表面積が減少・触媒活性が低下してしまう問題がある<sup>1</sup>。燃料電池自動車のさらなる普及には Pt ナノ微粒子の耐久性の向上が必要不可欠である。Pt の溶解には酸化皮膜が関係しており、電位変動に伴う Pt 表面での酸化皮膜生成・還元を繰り返すにより Pt の溶解は進行すると考えられている<sup>2</sup>。また、Pt の酸化皮膜生成電位は表面構造に依存するため<sup>3</sup>、表面構造の規制による微粒子の耐久性の向上が期待される。

酸性溶液中における急激な微粒子の溶解を観測するために、本研究では従来の AFM よりも走査速度が速い高速 AFM を導入した。高速 AFM を用いて立方体、立方八面体および正四面体型 Pt ナノ微粒子の電位サイクルによる溶解過程をリアルタイムで観測した。前回は電位走査の下限電位を変化させて還元的溶解の電位依存性を検討した。今回は、電位走査範囲の上限を変化させて電位サイクルを行うことにより、高電位側で生成する酸化皮膜種の構造規制 Pt ナノ微粒子溶解に与える影響を検討する。本研究室における過去の研究において、微粒子の耐久性は高さ・幅を用いて比較していた。本研究では構造規制 Pt ナノ微粒子の体積を指標として耐久性の高いナノ微粒子の形状を検討した。

【実験】構造規制 Pt ナノ微粒子は、ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)を保護剤とし、塩化白金酸イオンを H<sub>2</sub> ガスで還元して作製した<sup>4,5</sup>。高速 AFM 測定には、生体分子計測研究所製の Nano Live Vision を用いた。電解液は空気飽和した 0.1 M HClO<sub>4</sub> である。参照極には RHE を用いた。電位走査範囲は下限電位を 0.05 V に固定し、上限を 1.2~1.6 V の間で変化させた。電位を 2.0 V/s の速度で走査しながら、構造規制 Pt ナノ微粒子の構造変化をリアルタイムで観測した。

【結果と考察】図 1 に作製した各形状の構造規制 Pt ナノ微粒子の TEM 像を示す。構造規制 Pt ナノ微粒子の平均粒径は立方体が 11.2±1.4 nm、立方八面体が 14.3±1.2 nm、正四面体が 9.2±1.3 nm となった。図 2 に電位走査前の正四面体型 Pt ナノ微粒子の高速 AFM 像を示す。

断面の高さは TEM 像と等しいものの、幅が大きい。これは、AFM を用いてカンチ

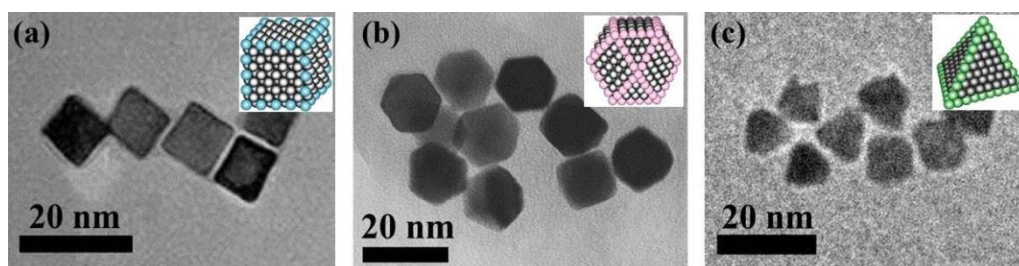


図 1. 構造規制 Pt ナノ微粒子

(a) 立方体型, (b) 立方八面体型, (c) 正四面体型

レバー先端の曲率半径よりも小さいものを観測する際に、サンプルの幅にカンチレバー先端の直径が重畳される tip convolution effect が原因である<sup>6</sup>。立方体・立方八面体型では得られたデータに先端曲率半径の補正を行うことによ

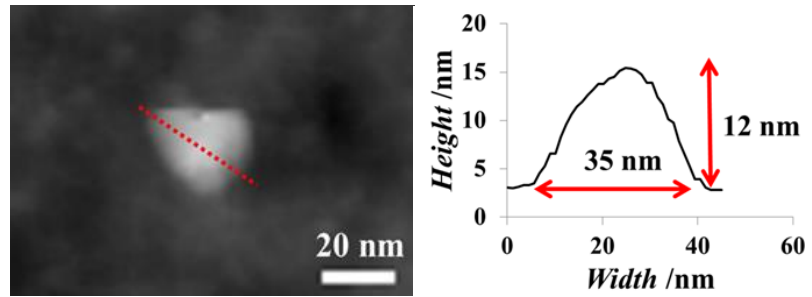


図 2. 正四面体型 Pt ナノ微粒子  
左：高速 AFM 像 右：断面図

り実際の微粒子の幅を求めることができるが、四面体型では同様の補正は難しい。よって本実験では従来の高さ・幅ではなく、体積を指標にして、ナノ微粒子の耐久性を評価する。

図 3 に 1000 サイクル後の微粒子の体積を上限電位に対してプロットしたものを示す。微粒子の体積は電位走査前の値を 1 と規格化されている。各形状の構造規制白金微粒子において上限電位 1.4~1.6 V 間での溶解速度に大きな差を確認した。正四面体型は 1.4 V を境に溶解が少しずつ進行しているのに対し、立方体・立方八面体型は 1.5 V を境に急激に溶解が進行している。1000 サイクル後の規格化した体積の序列は、上限電位が 1.4 V(RHE)で正四面体 = 立方八面体 < 立方体、1.6 V(RHE)で立方八面体 < 立方体 < 正四面体となった。過去の研究によ

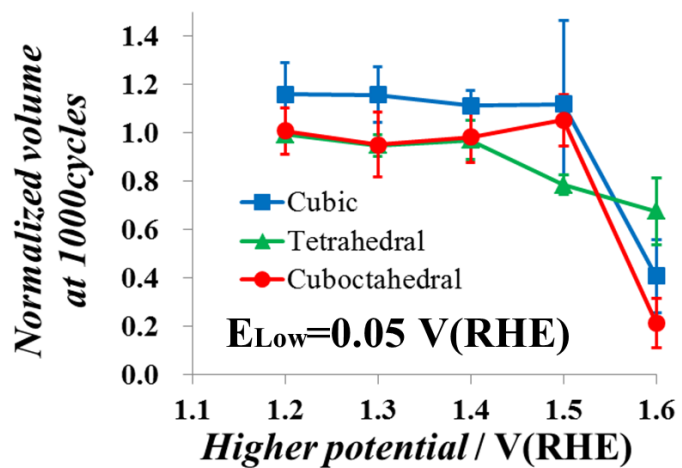


図 3. 立方体、立方八面体および正四面体型 Pt ナノ微粒子の溶解速度の上限電位依存性

ると高電位領域において生成する酸化皮膜種は 1.4 V 付近を境に変化する。この結果は生成する酸化皮膜の種類が Pt ナノ微粒子の溶解速度に影響する可能性を示唆している。

【謝辞】本研究は、NEDO・固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発／基盤技術開発／低白金化技術の委託を受けて実施された。

#### 【参考文献】

1. Matumoto, M.; Miyazaki, T.; Imai, H. *J. Phys. Chem. C* 2011, 11, 11163.
2. Yasuda, K.; Taniguchi, A.; Akita, T.; Ioroi, T.; Siroma, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006, 8, 746.
3. Motoo, S.; Furuya, N. *Ber. Bunsen-Ges, Phys. Chem.* 1987, 91, 457.
4. Teranishi, T.; Kurita, R.; Miyake, M. *J. Inorg. Organometal. Polym.* 2000, 10, 145.
5. Ahmadi, T. S.; Wang, Z. L.; Green, T. C.; Henglein, A.; El-Sayed, M. A. *Science* 1996, 272, 1924.
6. Fujita, D.; Itoh, H.; Ichimura, S.; Kurosawa, T. *Nanotechnology* 2007, 18, 084002.