

(R-C≡C-Cu)₂₄ の電子状態とその光化学反応によるナノドットの形成

(分子科学研究所) 岡部智絵、西條純一、十代健、○西 信之

[序] 金属原子とπ電子系を持った有機グループが交互に繋がったクラスター分子は、金属のd軌道と有機部のπ軌道との相互作用により電荷移動など特有の電子状態を示す。単結晶として得られる遷移金属を20個以上含むクラスター分子としては、(4s)⁰(3d)¹⁰の閉殻構造を持つ銅イオン24個を持つ(*t*-Butyl-C≡C⁻·Cu⁺)₂₄がある。

[構造] その結晶構造を図1に示す。分子は反転対称性を有するが、半分の12個ユニット中のCu⁺イオン群は、非等価な位置にあり、相互作用はそれほど強くないことが予想される。図2に結晶中の並び方を示すが、隣の分子中の最近接の銅原子との距離は7.325 Åで他の分子間Cu⁺-Cu⁺距離は10 Å程度離れている。分子内での最近接Cu⁺-Cu⁺距離は2.53-2.64 Å、Cu⁺-C⁻距離は1.90-2.16 Åであり、基本的には他のアセチリドと同様に、2個の金属原子間に軸と垂直に2個の炭素原子が入った菱形構造が正三角形に近い金属原子の骨格を形成しつつ鎖を作っている。陽イオン同士でありながら、金属内のCu-Cu距離(2.56 Å)と同等の位置に存在できるのは驚きである。

[反応] しかし、この状況が、光や熱による励起によって金属と炭素の間で電荷の中性化が起こり、金属部分と有機物部分を局所的に分離させてしまうことになる。図3にその模式図を示す。電荷移動励起状態への励起は、そ

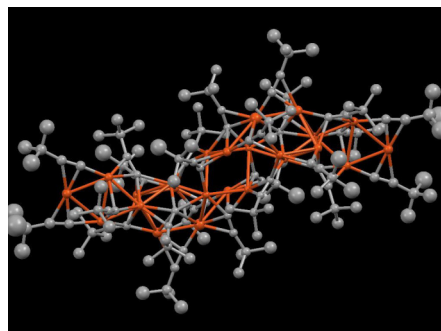
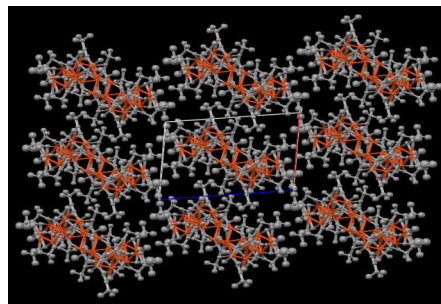
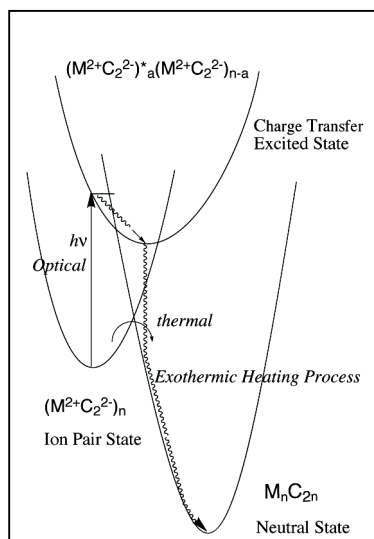
図1 ((*t*-Butyl-C≡C)Cu)₂₄ の結晶構造図2 (*t*-Butyl-C≡C⁻·Cu⁺)₂₄ のac面から見た結晶中での分子の並び。

図3. 金属アセチリドの中性化反応ポテンシャル

の大きな余剰エネルギーのためにクラスターの他のイオン対の中性化も誘起する。

(*t*-Butyl-C≡C⁻·Cu⁺)₂₄ は *n*-ヘキサンに可溶であるが、濃い溶液内で会合構造を取る。図4に示すように吸収スペクトルは希薄溶液でも510nmから立ち上がり短波長にかけて強度を少しずつ増すように続いている。濃度変化があり、1×10⁻⁴Mでは明らかに会合していることがわかる。この状況は Cu₂I₂py₄、Cu₄I₄py₄ のハイドロクラスター化合物の吸収スペクトルとほぼ同じであり、炭素イオンのπ⁻から金属陽イオンへの電子移動d-s遷移で三重項状態からの発光、[りん光]である。会合体が十分に多いと判断される 1×10⁻⁴Mのヘキサン溶液にアセトニトリルを加えると後者は下の相として分離し、超高压水銀灯で紫外線を照射すると、界面にフィルム状の生成物が出来てくる。

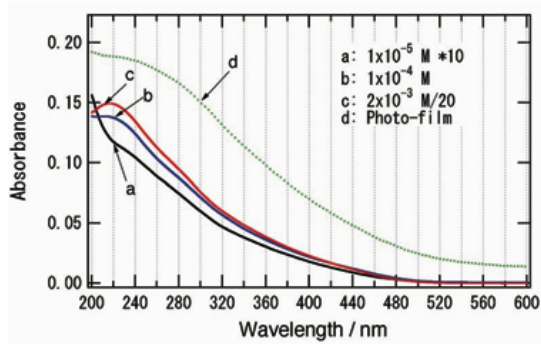


図4. $((t\text{-Butyl-C}\equiv\text{C})\text{Cu}^+)_{24}$ の *n*-hexane 中の電子スペクトルの濃度変化。dは、光照射した film の吸収。

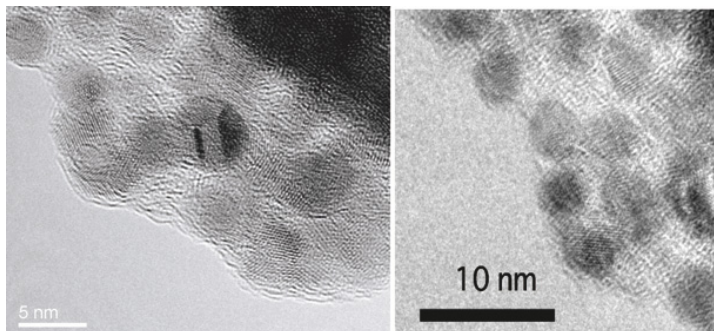


図5. $((t\text{-Butyl-C}\equiv\text{C})\text{Cu}^+)_{24}$ のヘキサン/アセトニトリル混合溶液の光照射によって液・液界面に生成する薄膜のHRTEM像。

このフィルムの高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) 像が図5に示されている。銅の球形粒子の格子パターンが確認でき、すべての粒子が縦4 nm 横3 nmの若干楕円状の形をしており、赤外スペクトルには1475、1455 cm^{-1} の C_2^{2-} のダブルットバンドが減少し、1585、1555 cm^{-1} の重原子と結合した $\text{C}=\text{C}$ バンドが出現した。金属粒子の生成は、吸収スペクトルに近赤外から可視領域に至る弱くブロードな吸収を与え、紫外吸収には300nmから高エネルギー側に有機鎖部の π 電子系の発達による強い吸収帯が出現する。

このような薄膜の生成は、ヘキサンだけでは出現せず、アセトニトリルとの界面に9個程度の長いクラスター分子が集合し、励起エネルギーが集合体全体を回って電荷の中性化を引き起こすと同時に最終的には中心の分子に集中し、金属銅粒子とそれを取り巻く π 電子系マトリックスとに分離したと考えられる。

ヘキサン溶液をシリコン基盤上に滴下し、自然蒸発によって生じたナノ多結晶薄膜に光を照射して得られた薄膜表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真が図6のaに示されている。5 nm程度の均一な粒子が連なった網目構造を示している。これに対して、スピコートして作成した薄膜は、厚さが5 nm程度の場合には粒子状にはならず、真空側表面に有機層を、Si基盤側に金属層を作るようである。このような2種の全く異なった薄膜の電子物性は大変興味深く、 $(t\text{-Butyl-C}\equiv\text{C}\cdot\text{Cu}^+)_{24}$ クラスター分子薄膜の真空紫外光や電子ビーム露光金属析出描画の可能性を示唆しており、金属-炭素化合物の持つ高いポテンシャルが明らかとなりつつある。ここで、未反応の $((t\text{-Butyl-C}\equiv\text{C})\text{Cu}^+)_{24}$ クラスター分子薄膜はヘキサンによって溶解除去されることが重要である。

結晶構造データは、F. Olbrich, J. Kopf, and E. Weiss, Fachinformationszentrum Karlsruhe の Crystal Data for Deposition によるものを「Mercury」によって表現した。

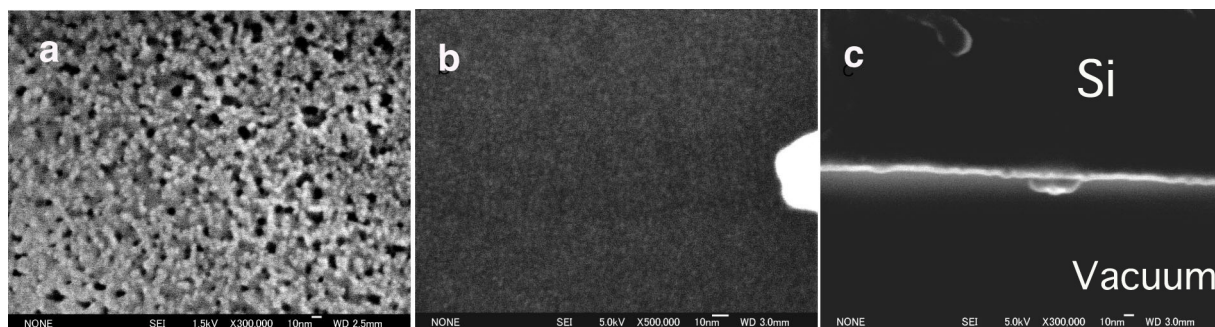


図6. $(t\text{-Butyl-C}\equiv\text{C}\cdot\text{Cu}^+)_{24}$ の自然蒸発薄膜(a)、スピコート薄膜(b)とその断面(c: 白い部分)の光照射後のSEM像