

学位論文題名

 π 共役分子で物理吸着保護した

金ナノ粒子集積体の構築と量子伝導

学位論文内容の要旨

機能性有機分子とナノ粒子からなる複合構造は、粒子の構成元素、粒径、粒子間のカップリング強度、分子の機能性に依存し、これまでにない電気、光、磁気特性の発現の場として優れている。特に金ナノ粒子からなる集積体はナノメートルオーダーで有機物と金属が複合化した系であり、その電気伝導特性はサンプルサイズがマイクロメートルオーダーでありながら量子伝導に支配される興味深いものである。これまで有機分子と金ナノ粒子間の複合化は、粒子径の単分散性や粒子の安定性を考慮して金-硫黄間の共有結合を利用した系が主流であった。これに対し静電相互作用やファン・デル・ワールス相互作用などに基づく物理吸着による複合化は、複合化後の安定性が懸念されているためほとんど検討されてこなかった。しかし、物理吸着で安定化された金ナノ粒子集積体は化学吸着と比較して、分子と金ナノ粒子の電子構造を互いに孤立させることが可能である。つまり、トンネル電子と分子の電子、磁気構造を反映した特異な特性を観察すること可能で、これまでにない電子輸送が発現すると考えられる。

物理吸着による金ナノ粒子安定化が可能な分子を検討した結果、剛直な共役 π 平面をもつ分子が有効であることを見出した。具体的には、 π 環状平面が金ナノ粒子表面に対して平行に吸着した複合構造をとると考えられるポルフィリン誘導体に注目し、ポルフィリンのmeso位をthienyl基で誘導体化した5,10,15,20-tetrakis-(2-thienyl)porphyrin (2T)で保護した金ナノ粒子複合構造(2T-AuNP)を合成した。分光測定により、2Tは金ナノ粒子表面に対しその π 環状平面が傾いた状態で物理吸着していることが明らかとなった。また、2T-AuNPは溶液中で安定であり、また粒径は単分散であった。さらに、2Tの電子構造は金ナノ粒子の作製前後で変化しておらず、目的とする分子と金ナノ粒子の電子構造が互いに孤立した新規金ナノ粒子を作製することに成功した。次に2T-AuNPを電極上に集積化し、電子輸送特性の検討を行った。2T-AuNP集積体の電子輸送特性は温度に依存し主に2つの挙動が現われた。室温から50 Kは隣接粒子間を熱励起した電子がホッピングするアレニウス型の挙動を示した。50 K以下の温度領域ではアレニウス型からの逸脱が観測された。この挙動は、ホッピング伝導電子とホッピングサイト(金ナノ粒子)間にクーロン相互作用の存在を考慮したES-VRH型伝導で説明することができた。

この挙動が出現したことで金ナノ粒子の帯電効果の存在が示唆された。これを裏付ける様に10 K以下の温度でES-VRH型からの逸脱が観測された。4.2 KのI-V特性より、単一電子トンネリングの存在が確認できた。しかし、量子伝導が発現した温度領域が10 K以下と狭く、かつES-VRH型伝導と共存していた。従って粒子間の量子伝導電子と分子の電子構造との相関を検討するには不完全な系であった。その原因として粒子間距離の不均一性が考えられる。量子伝導を効率良く発現させるにはトンネル距離を可能な限り短くし均一に揃える必要がある。また、分子の電子構造と粒子間の量子伝導電子との相関を明確にするには同じ幾何構造でながら、異なる電子構造を有する分子を探索する必要があった。

これらの条件を満たす機能性分子として、希土類フタロシアニンダブルデッカー錯体に着目し、この錯体と金ナノ粒子が非共有結合的に連結された集積体を作製した。錯体はフタロシアニンの π 環状平面と金ナノ粒子表面とが平行になる配置で安定化していた。また2T-AuNPと同様、錯体は物理吸着し粒子と互いの電子構造が孤立した状態であることを確認した。次に集積体の電子輸送特性を測定し、粒子間のトンネル電子と分子の電子構造の相関を検討した。具体的には希土類イオンとして4f軌道が閉殻の Lu^{3+} 、1次の磁気異方性をもつ Tb^{3+} フタロシアニンダブルデッカーを用い、その量子伝導特性を抵抗の温度依存性、I-V特性から比較検討した。結果、 TbPc_2 -AuNP集積体において量子伝導電子と希土類イオンの磁性が相関した特異な量子伝導挙動が発現することを見出した。分子の電子構造の差異が明確に反映されたのは15~20 K以下の低温領域であった。4f軌道が閉殻の電子構造を有する LuPc_2 -AuNP集積体においては、 LuPc_2 はトンネル障壁として機能し、粒子間を伝導する電子は単一電子トンネリングであることが明らかとなった。また、ES-VRH、単一電子トンネリングが発現する温度領域とその意味を帯電エネルギー E_c から厳密に説明することができた。一方、開殻の電子構造を有する TbPc_2 -AuNP集積体においては、帯電エネルギーの計算から電子輸送挙動を予測する事はできなかった。さらに単一電子トンネリングが発現するべき30 K以下の温度領域において、 TbPc_2 はトンネル障壁を通過する電子を強く非弾性的に散乱することで単一電子トンネリングを抑制した。このように両者の電子輸送特性の差異は錯体の4f電子と粒子間の量子伝導電子の観点から説明することが可能であった。

以上本研究においては、電子活性かつ物理吸着で安定化した金ナノ粒子を作製し、その集積体の電子輸送特性を検討することで量子伝導電子（トンネル電子）と分子の電子・磁気構造を反映した特異な特性を観察した。物理吸着による金ナノ粒子安定化は π 環状平面をもつポルフィリン誘導体、フタロシアニン錯体で可能であることを発見した。量子伝導電子と希土類イオンの磁性が相関した特異な量子伝導挙動は TbPc_2 -AuNP集積体において観察することができた。本研究で作製した試料、観測した電子輸送特性は、極めて新規性の高いものである。従ってこの研究を根幹とした、さらなる発展が期待できる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 中 村 貴 義
副 査 教 授 小 西 克 明
副 査 准教授 川 口 俊 一
副 査 教 授 芥 川 智 行 (東北大学

多元物質科学研究所)

学 位 論 文 題 名

π 共役分子で物理吸着保護した 金ナノ粒子集積体の構築と量子伝導

機能性有機分子とナノ粒子からなる複合構造は、粒子の構成元素、粒径、粒子間のカップリング強度、分子の機能性に依存し、これまでにない電気、光、磁気特性の発現の場として優れている。特に金ナノ粒子からなる集積体はナノメートルオーダーで有機物と金属が複合化した系であり、その電気伝導特性はサンプルサイズがマイクロメートルオーダーでありながら量子伝導に支配される興味深いものである。これまで有機分子と金ナノ粒子間の複合化は、粒子径の単分散性や粒子の安定性を考慮して金-硫黄間の共有結合を利用した系が主流であった。これに対し静電相互作用やファン・デル・ワールス相互作用などに基づく物理吸着による複合化は、複合化後の安定性が懸念されているためほとんど検討されてこなかった。しかし、物理吸着で安定化された金ナノ粒子集積体は化学吸着と比較して、分子と金ナノ粒子の電子構造を互いに孤立させることが可能である。つまり、トンネル電子と分子の電子、磁気構造を反映した特異な特性を観察すること可能で、これまでにない電子輸送が発現すると考えられる。

物理吸着による金ナノ粒子安定化が可能な分子を検討した結果、剛直な共役 π 平面をもつ分子が有効であることを見出した。具体的には、 π 環状平面が金ナノ粒子表面に対して平行に吸着した複合構造をとると考えられるポルフィリン誘導体に注目し、ポルフィリンのmeso位をthienyl基で誘導体化した5,10,15,20-tetrakis-(2-thienyl)porphyrin (2T)で保護した金ナノ粒子複合構造(2T-AuNP)を合成した。分光測定により、2Tは金ナノ粒子表面に対しその π 環状平面が傾いた状態で物理吸着していることが明らかとなった。また、2T-AuNPは溶液中で安定であり、また粒径は単分散であった。さらに、2Tの電子構造は金ナノ粒子の作製前後で変化しておらず、目的とする分子と金ナノ粒子の電子構造が互いに孤立した新規金ナノ粒子を作製することに成功した。次に2T-AuNPを電極上に集積化し、電子輸送特性の検討を行った。2T-AuNP集積体の電子輸送特性は温度に依存し主に2つの挙動が現われた。室温から50 Kは隣接粒子間を熱励起した電子が

ホッピングするアレニウス型の挙動を示した。50 K以下の温度領域ではアレニウス型からの逸脱が観測された。この挙動は、ホッピング伝導電子とホッピングサイト（金ナノ粒子）間にクーロン相互作用の存在を考慮したES-VRH型伝導で説明することができた。この挙動が出現したことで金ナノ粒子の帯電効果の存在が示唆された。これを裏付ける様に10 K以下の温度でES-VRH型からの逸脱が観測された。4.2 KのI-V特性より、単一電子トンネリングの存在が確認できた。しかし、量子伝導が発現した温度領域が10 K以下と狭く、かつES-VRH型伝導と共存していた。従って粒子間の量子伝導電子と分子の電子構造との相関を検討するには不完全な系であった。その原因として粒子間距離の不均一性が考えられる。量子伝導を効率良く発現させるにはトンネル距離を可能な限り短くし均一に揃える必要がある。また、分子の電子構造と粒子間の量子伝導電子との相関を明確にするには同じ幾何構造でながら、異なる電子構造を有する分子を探索する必要があった。

これらの条件を満たす機能性分子として、希土類フタロシアニンダブルデッカー錯体に着目し、この錯体と金ナノ粒子が非共有結合的に連結された集積体を作製した。錯体はフタロシアニンの π 環状平面と金ナノ粒子表面とが平行になる配置で安定化していた。また2T-AuNPと同様、錯体は物理吸着し粒子と互いの電子構造が孤立した状態であることを確認した。次に集積体の電子輸送特性を測定し、粒子間のトンネル電子と分子の電子構造の相関を検討した。具体的には希土類イオンとして4f軌道が閉殻の Lu^{3+} 、1次の磁気異方性をもつ Tb^{3+} フタロシアニンダブルデッカーを用い、その量子伝導特性を抵抗の温度依存性、I-V特性から比較検討した。結果、 TbPc_2 -AuNP集積体において量子伝導電子と希土類イオンの磁性が相関した特異な量子伝導挙動が発現することを見出した。分子の電子構造の差異が明確に反映されたのは15~20 K以下の低温領域であった。4f軌道が閉殻の電子構造を有する LuPc_2 -AuNP集積体においては、 LuPc_2 はトンネル障壁として機能し、粒子間を伝導する電子は単一電子トンネリングであることが明らかとなった。また、ES-VRH、単一電子トンネリングが発現する温度領域とその意味を帯電エネルギー E_c から厳密に説明することができた。一方、開殻の電子構造を有する TbPc_2 -AuNP集積体においては、帯電エネルギーの計算から電子輸送挙動を予測する事はできなかった。さらに単一電子トンネリングが発現するべき30 K以下の温度領域において、 TbPc_2 はトンネル障壁を通過する電子を強く非弾性的に散乱することで単一電子トンネリングを抑制した。このように両者の電子輸送特性の差異は錯体の4f電子と粒子間の量子伝導電子の観点から説明することが可能であった。

以上本研究においては、電子活性かつ物理吸着で安定化した金ナノ粒子を作製し、その集積体の電子輸送特性を検討することで量子伝導電子（トンネル電子）と分子の電子・磁気構造を反映した特異な特性を観察した。物理吸着による金ナノ粒子安定化は π 環状平面をもつポルフィリン誘導体、フタロシアニン錯体で可能であることを発見した。量子伝導電子と希土類イオンの磁性が相関した特異な量子伝導挙動は TbPc_2 -AuNP集積体において観察することができた。本研究で作製した試料、観測した電子輸送特性は、極めて新規性の高いものである。従ってこの研究を根幹とした、さらなる発展が期待できる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学

院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。