

専攻名	化学専攻
学籍番号	201130086
学生氏名	田中 大介
学位名	博士 (理学)
指導教員	新井 達郎

博士論文題目 Structures and Properties of Porphyrin-Coordinated Gold Clusters  
(ポルフィリンが配位した金クラスターの構造と物性)

#### 論文目次

- Chapter 1: General Introduction
- Chapter 2: Platonic Hexahedron Composed of Six Organic Faces with an Inscribed Gold Cluster
- Chapter 3: Strongest  $\pi$ -Metal Orbital Coupling in a Porphyrin/Gold Cluster System
- Chapter 4: Synthesis of Zinc Porphyrin Tetrathiolate Gold Clusters
- Chapter 5: Rigid Bidentate Ligands Focus the Size of Gold Nanoparticles
- Chapter 6: Ideal Discrete Energy Levels in Synthesized Gold Nanoparticles for Chemically Assembled Single-Electron Transistors
- Chapter 7: Conclusions

#### 第一章 序論

粒径 2 nm 以下の金クラスターは、離散的な電子構造や、特異的な幾何学構造に由来して、バルク金や金ナノ粒子とは異なる物性を示すことから、触媒、電子デバイス、化学センサー等への応用が期待されている。液相中で合成される金クラスターは有機配位子に覆われているため、有機配位子によってクラスターの対称性の制御を行うことや、金クラスターと有機配位子の相互作用によって金クラスターの構造や物性を制御することが可能である。近年、ナノエレクトロニクス分野において、 $\pi$ 共役系分子とバルク金属の相互作用が、有機金属界面の導電性に大きく影響することが明らかにされた。 $\pi$ 共役系分子と金属の相互作用を、 $\pi$ 共役系分子と金クラスターから構成される系に導入することは、金クラスターをナノエレクトロニクスデバイスや光エネルギー変換素子に応用する上で興味深い。しかしながら、金クラスターと $\pi$ 共役系分子から構成される系の構築がこれまで困難であったため、配位子の $\pi$ 共役系分子が金クラスターの構造に与える影響や、 $\pi$ 共役系分子と金クラスター間の相互作用の検討はほとんど行われていない。

上記の背景を踏まえ、本論文では、 $\pi$ 共役系分子が配位した金クラスターの合成を行い、光学特性、電子特性、および電子輸送特性の検討を行った。本論文は、6個のポルフィリンと金クラスターから構成される異方性ナノ構造体の合成(第二章)、ポルフィリンが最近接平面配位した金クラスターの構造と光学特性(第三章)、2つのジスルフィド基を有する亜鉛ポルフィリンに保護された金クラスターの合成と電子輸送特性(第四章)、剛直な $\pi$ 共役系二座配位子を用いた金ナノ粒子のサイズ制御(第五章)、金ナノ粒子を用いた単電子トランジスタの作製とデバイス特性(第六章)、から構成される。

#### 第二章 6個のポルフィリンと金クラスターから構成される異方性ナノ構造体の合成

ナノ構造体の集合体である超構造体の物性は、ナノ構造体の配列によって決まるため、ナノ構造体の対称性を制御することは重要である。あらゆる立体構造の中でも、立方体は、6つの等価な面から構成され、高い対称性を有するため、興味深い構造である。しかしながら液相中で立方体型ナノ構造体を合成することは、有機配位子層のモルフォロジーの制御が不可欠であるため、困難であ

りこれまで報告例がない。本章では、6個のテトラフェニルポルフィリンが構築する立方体に球状の金クラスターが内接した立方体型ナノ構造体を液相中で合成することを試みた。<sup>[1]</sup>

金クラスター表面へのポルフィリンの平面配位を可能にするため、金と高い親和性があるアセチルチオ基を4つ有するポルフィリン誘導体 ( $SC_nP$ ;  $n = 1, 2$ ) を合成した (Fig. 1)。単結晶 X 線構造解析から、ポルフィリン環と硫黄原子との距離が、 $\sim 3.4 \text{ \AA}$  ( $SC_1P$ )、 $4.85 \text{ \AA}$  ( $SC_2P$ ) であることが分かった。 $SC_nP$  に保護された金クラスター ( $SC_nP\text{-AuCs}$ ) は、 $Au(III)$  イオンを  $SC_nP$  の存在下、 $-98 \text{ }^\circ\text{C}$  で還元したのち、サイズ排除クロマトグラフィ (GPC) で精製することで得られた。電子顕微鏡 (TEM) 観察から粒径が  $1.1 \pm 0.2 \text{ nm}$  ( $SC_1P\text{-AuC}$ )、 $1.2 \pm 0.1 \text{ nm}$  ( $SC_2P\text{-AuC}$ ) であることが分かり、UV-vis-NIR スペクトルでは、ポルフィリン環と金クラスターの距離に依存したポルフィリン吸収の減少と長波長シフトが観察された。金クラスター表面の  $SC_nP$  の吸収変化は、ポルフィリンと金クラスターの電子的相互作用に起因することから、 $SC_nP$  が金クラスターに平面配位していることが示唆された。 $SC_2P\text{-AuC}$  の MALDI-TOF-MS 測定において、未破壊のクラスター ( $\sim 19 \text{ kDa}$ ) と、金コア ( $\sim 13 \text{ kDa}$ ) のシグナルが得られた (Fig. 2)。さらに ICP-AES 測定から、各金クラスターは  $Au_{\sim 65}(SC_1P)_6$  および  $Au_{\sim 66}(SC_2P)_6$  の組成式をもつことが分かった。次に、有機配位子層を含むサイズを明らかにするため、 $SC_1P\text{-AuCs}$  の走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察を行った。平均高さが  $2.2 \pm 0.3 \text{ nm}$  が得られ、金コアの粒径  $1.1 \text{ nm}$  と  $SC_1P$  が平面配位した際の高さ  $0.55 \text{ nm}$  の2倍の和と一致したことから、 $SC_1P$  が金クラスターに平面配位していることが示唆された。 $SC_nP$  が金クラスター表面を完全に覆った構造が、熱力学的に最も安定な構造と考えられることから、 $SC_nP\text{-AuC}$  は6個の  $SC_nP$  から構成される立方体に粒径  $1.1 \text{ nm}$  の金クラスターが内接したナノ構造体であることが示唆された (Fig. 3)。この研究は、等方的な金クラスターに有機配位子によって異方性を付与した初めての例であり、今後この材料を用いた超構造の構築やナノエレクトロニクスデバイスへの応用が期待される。

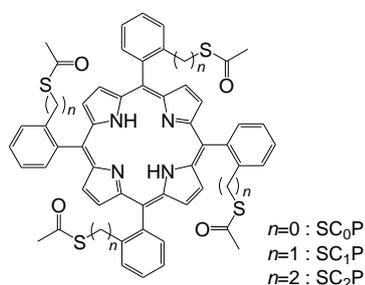


Fig. 1 Chemical structure of  $SC_nP$ .

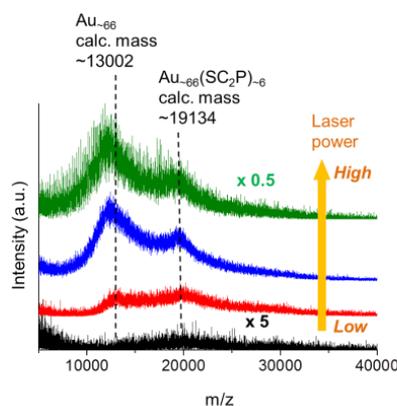


Fig. 2 MALDI-TOF MS spectra of  $SC_2P\text{-AuCs}$  at various laser powers. (Reprinted with permission from ref 1. Copyright 2012 American Chemical Society.)

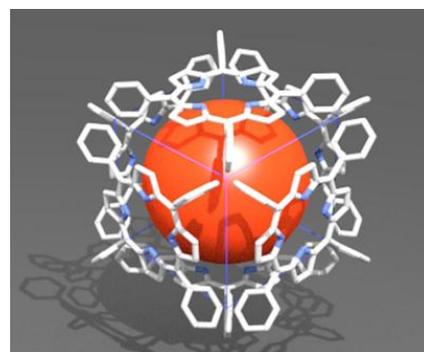


Fig. 3 Proposed structure of  $SC_nP\text{-AuC}$ . (Reprinted with permission from ref 1. Copyright 2012 American Chemical Society.)

### 第三章 ポルフィリンが最近接平面配位した金クラスターの構造と光学特性

$\pi$  共役系分子と金属の相互作用は、金属表面の  $\pi$  共役系分子の配向に大きく依存する。中でも金属表面に平面近接した分子配向は  $\pi$  軌道と金属軌道のカップリングのため、分子の電子構造を劇的に変調させ、分子導電性を著しく向上させることが報告されている。本章では、ポルフィリン環が

金クラスター表面に最近接した  $\text{SC}_0\text{P-AuCs}$  の構造ならびに光学特性評価による界面相互作用について検討した。<sup>[6]</sup>

ポルフィリン環と硫黄原子までの距離が $\sim 2.6 \text{ \AA}$  の  $\text{SC}_0\text{P}$  (Fig. 1) に保護された金クラスター ( $\text{SC}_0\text{P-AuCs}$ ) を合成した。原子分解能高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡 (HAADF-STEM) で、 $\text{SC}_0\text{P-AuCs}$  の構造解析を行った結果、金コアは fcc 構造を有し、金クラスター表面に{111}面と{100}面を暴露したクラスターであることが分かった。HAADF-STEM 像に基づくクラスターの構造シミュレーションから、金コアが金原子 309 個から構成されていることが示唆された。さらに金クラスター1個あたりの  $\text{SC}_0\text{P}$  の配位数を決定するために ICP-AES 測定を行い、組成式  $\text{Au}_{\sim 309}(\text{SC}_0\text{P})_{\sim 14}$  が算出できた。 $\text{SC}_0\text{P-AuCs}$  の吸収スペクトルでは、 $\text{SC}_1\text{P-AuCs}$  と  $\text{SC}_2\text{P-AuCs}$  より強い金コアに由来する吸収、および劇的な  $\text{SC}_0\text{P}$  の Soret 帯の吸収の減少、および長波長シフトが観察された。このことから、基底状態における  $\text{SC}_0\text{P}$  と金クラスターの強い電子的相互作用が示唆された。次に励起状態での相互作用を検討するために、ポルフィリンの Q 帯励起による過渡吸収測定を行った。励起 0.4 ps 後、650~1200 nm にブロードな吸収と 550~650 nm に Q 帯のブリーチングが観察された。励起 1.9 ps 後、ブロードな吸収とブリーチングはなくなり、新たに $\sim 700 \text{ nm}$  にポルフィリンラジカルカチオンに由来するブロードな吸収が観察された。励起 0.4 ps 後に観察されたブロードな吸収は、基底状態での強い相互作用に起因して励起時に形成された exciplex に由来する吸収と考えられる。この結果から、光励起によって exciplex を形成し、超高速 (700 fs) でポルフィリンラジカルカチオンと金クラスターラジカルアニオンに電荷分離し、続いて電荷再結合 (32 ps) するプロセスが考えられる。 $\text{SC}_0\text{P-AuCs}$  は、ポルフィリンが最近接平面配位した金クラスターであり、分光学的手法によって、 $\pi$ 軌道と金軌道の強いカップリングが示唆された。さらに $\pi$ 共役系分子と金属からなる系では初めて励起状態で exciplex の形成を確認した。

#### 第四章 二つのジスルフィド基を有する亜鉛ポルフィリンに保護された金クラスターの合成と電子輸送特性

単電子トランジスタは、電子一つを検出できる高い感度と高い省エネ性を兼ね備えるため、将来の革新的な電子デバイスとして期待される。<sup>[2,3,7-12]</sup> 単電子トランジスタはソース、ドレイン、およびゲート電極と、二つのトンネル接合によって孤立したクーロン島から構成され、金クラスターをクーロン島に用いた単電子トランジスタの室温かつ低電圧駆動を実現するためには、粒径 2 nm 以下の金クラスターを用い、電極とクーロン島間のトンネル抵抗を低減する必要がある。本章では、単電子トランジスタの創製に向けて、亜鉛ポルフィリンが平面配位した安定な金クラスターの合成とその電子輸送特性について検討した。

単電子トランジスタのクーロン島として、ジスルフィド基 2 つで金クラスター表面に強固に配位可能な亜鉛ポルフィリン誘導体で保護された金クラスターを合成した。高分解能 TEM 観察から粒径が $\sim 1.4 \text{ nm}$  であり、ICP-AES 測定と STM 観察によって、6 個のポルフィリン誘導体が金クラスターに平面配位した立方体型のナノ構造体であることが分かった。次に、このクラスターが Au(111) に物理吸着したサンプルと、クラスターがメルカプトピリジン自己集積膜を介して Au(111) に化学吸着したサンプルの電子輸送特性を検討した結果、両サンプルとも室温でクーロンブロックードが観察された。さらに、クーロンブロックード特性の set point current 依存性から金クラスターと Au(111)間のトンネル抵抗を見積もり、物理吸着したクラスターのトンネル抵抗は 820 M $\Omega$  であることが分かった。一方、化学吸着したクラスターのトンネル抵抗は 87 M $\Omega$  であり、物理吸着したクラスターよりも一桁小さい抵抗値が得られた。

## 第五章 剛直な $\pi$ 共役系二座配位子によるナノ粒子のサイズ制御

金属ナノ粒子はその特異的な光学および電気化学的性質から、触媒などの様々な応用において大きな注目を集めている。金属ナノ粒子の特徴的な性質の多くはナノ粒子の粒径に依存するため、粒径制御はナノ粒子研究において欠かすことのできない重要な課題である。ナノ粒子合成における有機配位子は、粒子間の融合を防ぎ均一なナノ粒子の形成を促進する保護剤としてはたらくのみならず、合成された粒子の構造や化学的、電気的特性に影響を及ぼす重要な役割を演じている。配位子の精密設計によりナノ粒子の粒径や物性を制御することができれば、新しいナノ材料の構築につながる。本章では、剛直な二座配位子を用いることにより金ナノ粒子の粒径制御を試みた。<sup>[5]</sup>

二つの配位部位をもつ剛直な配位子である  $L_n$  ( $n:1 \sim 3$ ; Fig. 4 inset) を用いて粒子合成を行ったところ、ナノ粒子の粒径が配位部位間の距離が長くなるにつれて増加することを発見した (Fig. 4)。この事実は、金属ナノ粒子の粒径が配位子の構造に大きく影響を受けることを示しており、この性質を利用することによってナノ粒子の粒径を 1~3 nm の間で精密に制御することに成功した。

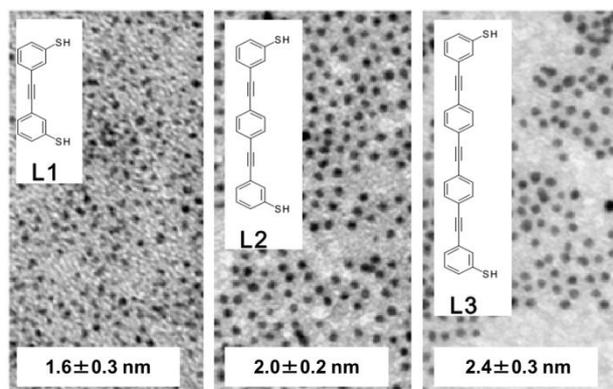


Fig. 4 TEM images of gold nanoparticles protected by bidentate ligands (L1, L2, L3). Insets represent the chemical structure of L1, L2, L3.

## 第六章 金ナノ粒子を用いた単電子トランジスタの作製とデバイス特性

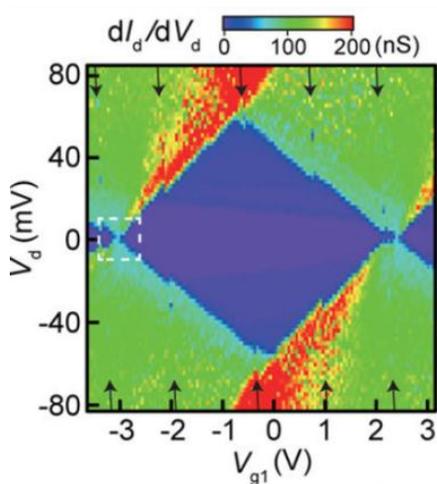


Fig. 5 Coulomb diamonds of single electron transistor. (Reprinted with permission from ref 4. Copyright 2012 American Chemical Society.)

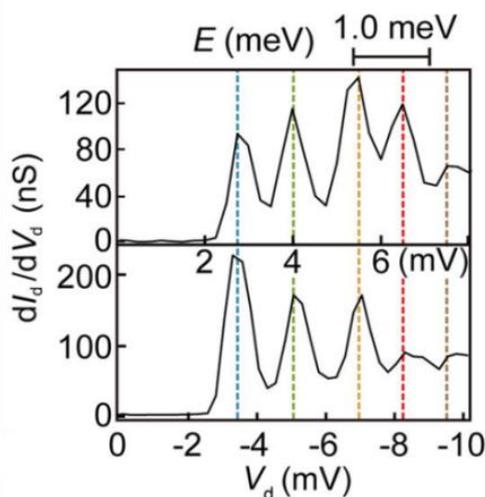


Fig. 6 Differential conductance of single electron transistor. (Reprinted with permission from ref 4. Copyright 2012 American Chemical Society.)

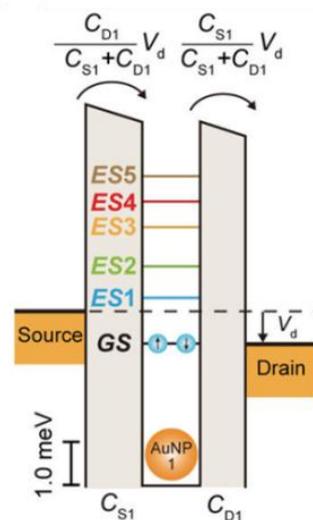


Fig. 7 Diagram of excited energy levels of the Coulomb island. (Reprinted with permission from ref 4. Copyright 2012 American Chemical Society.)

単電子トランジスタは、高い電荷検出感度と省エネ性をもつため、究極のトランジスタとして注目されている。<sup>[2,3,7-12]</sup> しかしながら単電子トランジスタの実用化のためには、歩留まりの高いデバイス構築法の確立が不可欠である。トップダウン法と比較して化学的手法を用いたボトムアップ法によるデバイス構築は、精密かつ簡易に大量のデバイスを構築できると期待されている。本章では、無電解めっきによって作製したナノギャップ電極の間に、液相中で合成した単分散な金ナノ粒子を固定して作製した単電子トランジスタのデバイス性能評価を行った。<sup>[4]</sup>

電子線描画で作製した金電極を電極表面で金(III)イオンを還元することで成長させる無電解めっき法によって、ソースドレイン電極間の距離が 3 nm のナノギャップを高い歩留まりで作製し、オクタチオールとデカンジチオール混合の自己集積膜を電極表面に形成した。液相合成した 6.2 nm デカンチオール保護金ナノ粒子は、自己集積膜表面に存在するチオールでナノギャップ間に固定した。作製したトランジスタの特性評価において、理想的なクーロンダイヤモンドが観察された (Fig. 5)。電極間の金ナノ粒子は、明確な励起エネルギー準位を示し (Fig. 6, 7)、それらの間隔は 0.73 meV と見積もられた。

## 第七章 総括

本研究では、高い平面性を有するポルフィリンを金クラスターに平面配位させることで、結合異方性を有する立方体型ナノ構造体の作製に成功した。また、ポルフィリンを金クラスターに最近接させることで、 $\pi$ 軌道と金軌道の強いカップリングを有する系の構築に成功した。金基板に化学吸着させた亜鉛ポルフィリン保護金クラスターでは、室温でのクーロンブロッケードの発現とトンネル抵抗の低減が見出された。液相合成した微細カンチオール保護金ナノ粒子を用いた単電子トランジスタの作製・低温稼働が実現できたことから、今後はポルフィリン保護金クラスターを単電子島に用いた単電子トランジスタの室温稼働が期待される。

### 【発表論文】

- [1] M. Sakamoto, D. Tanaka, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, Y. Minagawa, Y. Majima, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 816-819.
- [2] K. Maeda, N. Okabayashi, S. Kano, S. Takeshita, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2798-2803.
- [3] S. Hattori, S. Kano, Y. Azuma, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 185704(1-9).
- [4] S. Kano, Y. Azuma, K. Maeda, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, L. W. Smith, C. G. Smith, Y. Majima, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9972-9977.
- [5] M. Sakamoto, D. Tanaka, T. Teranishi, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 824-828.
- [6] D. Tanaka, Y. Inuta, M. Sakamoto, A. Furube, M. Haruta, Y.-G. So, K. Kimoto, I. Hamada, T. Teranishi, *Chem. Sci.*, in revision.

### 【参考論文】

- [7] Y. Azuma, N. Kobayashi, S. Chorley, D. Tanaka, J. Prance, C. G. Smith, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Majima, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 024303(1-5).
- [8] Y. Azuma, S. Suzuki, K. Maeda, N. Okabayashi, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, M. R. Buitelaar, C. G. Smith, Y. Majima, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 073109(1-3).
- [9] N. Okabayashi, K. Maeda, T. Kuraki, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Majima,

*Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 033101(1-3).

- [10] H. Koo, S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, G. Cho, Y. Majima, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 083115(1-5).
- [11] S. Kano, Y. Azuma, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, L. W. Smith, C. G. Smith, Y. Majima, *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 223717.
- [12] G. Hackenberger, Y. Azuma, S. Kano, D. Tanaka, M. Sakamoto, T. Teranishi, Y. Ohno, K. Maehashi, K. Matsumoto, Y. Majima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, accepted.