

論文の内容の要旨

論文題目 分子ワイヤーで連結した金ナノ粒子ネットワークの構造と導電特性

氏名 谷口 伸一

本研究では、ナノサイエンスの分野で注目されている金ナノ粒子を、 π 型分子ワイヤーを用いて連結することでネットワーク状の構造体とし、その導電性を評価することを目指した。この目的のため、 π 型分子ワイヤーとして良好な導電性を示すオリゴチオフエンの α, ω -ジチオール誘導体を、設計・合成した。3種のオリゴチオフエンジチオールによって連結された金ナノ粒子のネットワーク型構造体の構造と導電特性について報告する。

第2章「分子ワイヤーの設計、合成、並びに評価」においては、金ナノ粒子を連結する分子ワイヤーとして選択された、良導電性のオリゴチオフエンジチオール誘導体の設計、合成について述べる。まず、以下の2つのタイプのオリゴチオフエンの分子設計、及び合成経路について検討した。(i) 分子骨格形成後、チオール基を導入する経路 A、(ii) 予めターミナル部にチオール基を導入したチオフエン誘導体を、主骨格と連結する経路 B である。実際に、合成を検討した結果、経路 A では、分子量の大きいオリゴチオフエンの両末端 α 位にチオール基を導入することは困難であることがわかった。

一方、経路 B では、予めスルフィド基を有する3量体(1)を合成し、それをコアとなる3量体(2)の両側に連結することで、収率良く **9merDT** (保護基 = $C_2H_5OCOC_2H_4-$) を合成することができた (**Figure 1**)。その後、DBU による脱保護を行い、塩化アセチルを加えることで、アセチルチ

オ基を有するオリゴチオフエン **9merDT** (保護基 = CH₃CO-) を得た。アセチル基は、アンモニア水で容易にはずれてチオラートを与え、金微粒子表面に化学吸着することがわかった。

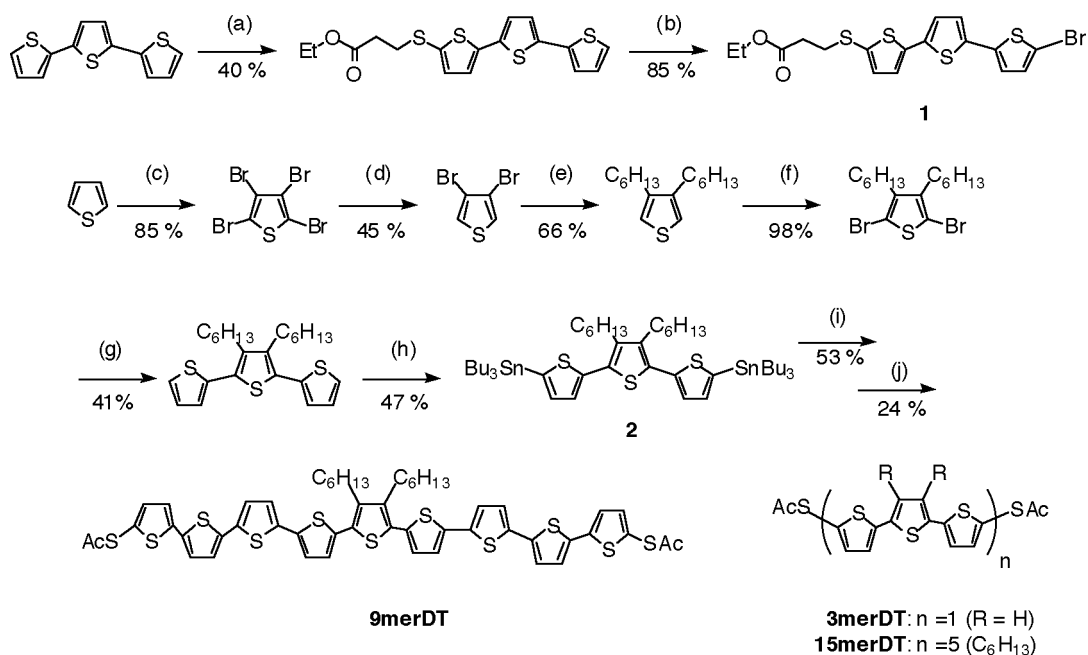


Figure 1. **9merDT** の合成スキームと **3merDT**, **15merDT** の構造式 (a) 1) BuLi 2) S₈ 3) 3-bromopropionic acid ethylester (b) NBS (c) Br₂ (d) 1) Mg 2) H₂O (e) hexyl magnesium bromide / [Ni(dppp)]Cl₂ (f) NBS (g) thiophen-2-yl magnesium bromide / [Ni(dppp)]Cl₂ (h) 1) LDA 2) tributyltin chloride (i) **1** / Pd(Ph₃)₄ (j) 1) DBU 2) AcCl

第3章「金ナノ粒子ネットワークの調製ならびに構造」においては、第2章で述べた分子ワイヤー (**3merDT**, **9merDT**, **15merDT**) を用いた金ナノ粒子ネットワークの調製と構造について述べる。π型分子ワイヤーとの比較から、σ型分子ワイヤーである **1**, 10-デカンジチオールによる金ナノ粒子ネットワークの構造体についても言及する。

始めに本研究に用いた金ナノ粒子の調製について述べる。既報の方法に従い、界面活性剤臭化テトラオクチルアンモニウム(TOAB)により安定化された平均粒径4 nmの金ナノ粒子(TOAB@Au)を調製した。こうして得られた金ナノ粒子(TOAB@Au)とσ型分子ワイヤーとを混合してできるネットワーク構造体について、まずUVスペクトルを用いて検討を加えた。

TOABにより保護された金ナノ粒子 (TOAB@Au) のみのスペクトルは、**Figure 2**の青線のように518 nmに固有のプラズマ振動の吸収によるピークが観測された。ここに、金ナノ粒子表面に過不足なく吸着できる量の**1**,10-デカンジチオールと1-ヘキサチオールとを

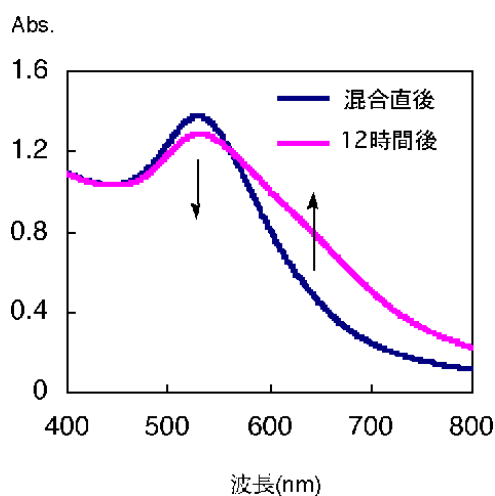


Figure 2. UV-Vis スペクトルによる金ナノ粒子のネットワーク化の追跡 (溶媒: トルエン)

1:9の割合で混合したトルエン溶液を添加し、金ナノ粒子のネットワーク化の過程を20分おきに追跡した。その結果、518 nm のプラズモン由来の吸収は、時間変化と共にその強度がやや減少する一方、600 nm付近から長波長側に肩を持つ新たな吸収が現れた (**Figure 2**)。これは、明らかにネットワーク化に伴い出現した吸収であり、金ナノ粒子のネットワーク化に伴い、金ナノ粒子間に新たな電子状態が形成されたことが示唆される。

4節1項においては、 σ 型分子ワイヤーを用いた金ナノ粒子のネットワーク化について述べる。ここでは σ 型分子ワイヤーとして、1, 10- アルカンジチオールを用いたが、末端にチオール基を有しているため、容易に金ナノ粒子表面上に化学吸着し、ネットワーク構造体を形成することがわかった。構造体の構造については、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用い確認した。

次に、4節2項においては、オリゴチオフェン3, 9, 15量体ジチオール (**3merDT**, **9merDT**, **15merDT**) を用いた金ナノ粒子ネットワークの調整法およびその構造について述べる。アルカンジチオールの場合と異なり、 π 型分子ワイヤーの場合は、分子の末端のチオール基はアセチル基で保護されているが、これは、THF-トルエン混合溶媒中、アンモニア水により容易に脱保護され、金ナノ粒子を連結することがわかった。その構造をFE-SEMにより、確認したところ、アルカンの場合とは大いに異なり、蜂の巣状の空隙の空いたネットワーク構造体を形成することがわかった (**Figure 3**)。そのような構造体形成の原因についても触れる。

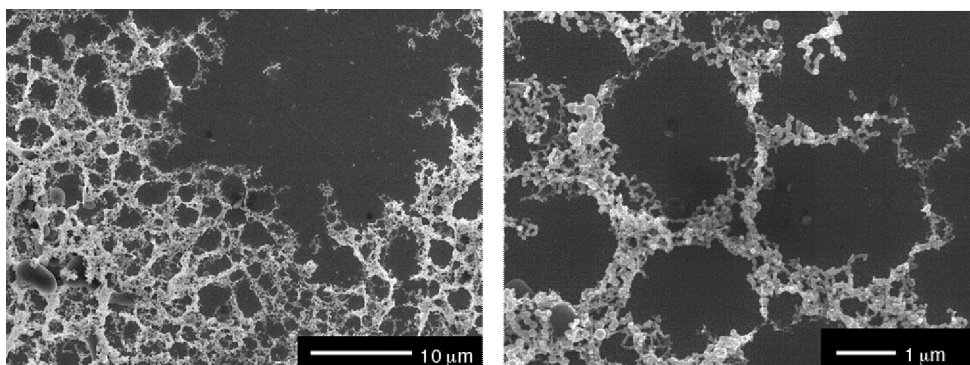


Figure 3. オリゴチオフェン誘導体**9merDT**により連結された金ナノ粒子ネットワークのFE-SEM像
(左 : 1,500倍、右 : 15,000倍)

4節3項においては、粒径4 nmの金ナノ粒子(TOAB@Au)との比較の意味から、市販の20 nmの金ナノ粒子を用いたネットワーク構造体についても言及する。4節4項においては、 σ 型、 π 型分子の混合吸着した金ナノ粒子ネットワークの調製について述べる。アルカンジチオールを用いてネットワーク形成後、ジフェニルジスルフィドを吸着させた。これは、残存する界面活性剤を排除することを目的としている。

第4章「金ナノ粒子ネットワークの導電特性」においては、主に伝導度の温度依存性の観点から、金ナノ粒子ネットワークの導電特性について述べる。第3章で述べた方法で得られた分子ワイヤー連結型金ナノ粒子ネットワークの抵抗値および、その室温から低温までの温度依存性を、自作のクライオスタットにより測定した。まず、 σ 型の分子ワイヤーである 1,10-デカンジチオールで連結した金ナノ粒子ネットワークについて、抵抗値の温度依存性を測定した (**Figure 4**)。その結果、室温での抵抗値は、180 K Ω であり、290 K から 40 K まで、降温過程 (降温速度 2 K /min)

で抵抗の温度依存性を測定したところ、半導体的性質を示した。アレニウスプロットにより求めた活性化エネルギー E_a は、21 meV であった。

次に、良導電性が期待できる π 型分子ワイヤーであるオリゴチオフエンジチオール (**3merDT**, **9merDT**, **15merDT**、分子長；それぞれ、1.5 nm, 3.6 nm, 6.1 nm) で連結した金ナノ粒子ネットワーク構造体について、同様の測定を 290 K から 20 K まで、降温過程 (降温速度 2 K /min) で行った。オリゴチオフエンジチオール **9merDT** で連結した金ナノ粒子ネットワークの室温での抵抗値は、およそ 100 k Ω であり、高温部の活性化エネルギーは、19 meV であった。40 K 付近から低温になるに従い、アレニウスプロットは、図に示す通り直線から外れた (**Figure 4**)。低温部での活性化エネルギーは、6.3 meV と求まり、高温域で得られる活性化エネルギーより、低下していることがわかった。**3merDT**, **15merDT** に関しても、同様の傾向が見られた。原因としては、トンネル電流の寄与が増加したことが考えられる。

導電機構をさらに検証するため、それぞれオリゴチオフエンジチオール **3merDT**, **9merDT**, **15merDT** で連結した金ナノ粒子ネットワークのコンダクタンスと、オリゴチオフエンジチオールの分子長との関係をプロットした (**Figure 5**)。連結している分子ワイヤーの分子長が金ナノ粒子間の距離 (d) とみなせるので、**式 1** よりオリゴチオフエンジチオールのトンネル係数を求めることができる。

$$\text{伝導度 } \sigma = \sigma_0 \exp[-\beta d] \exp[-E_a/k_B T] \cdots \text{ (式 1)} \quad (\beta: \text{減衰因子}, d: \text{粒子間距離})$$

その結果、減衰因子 β は、0.14–0.15 (\AA^{-1}) と求まり、アルカンで報告されている値 (0.8 \AA^{-1}) よりも小さく、トンネリングが起りやすいことがわかった。この傾向を分子ワイヤーの UV-Vis スペクトルの結果より求めたバンドギャップと分子長との関係と併せて議論する。

以上の結果、連結する分子ワイヤーが、金ナノ粒子ネットワークの導電特性に本質的に関係していることが明らかとなった。一方、1,10-デカンジチオールで連結後、ジフェニルジスルフィドを吸着させ σ 、 π 混合吸着型金ナノ粒子ネットワークを調製することで、その活性化エネルギーは著しく低下し、オリゴチオフエンジチオールと同様の傾向となることがわかった。また、粒径の大きい (20 nm) の金ナノ粒子ネットワーク構造体の活性化エネルギーとも比較を行った。第 4 章最

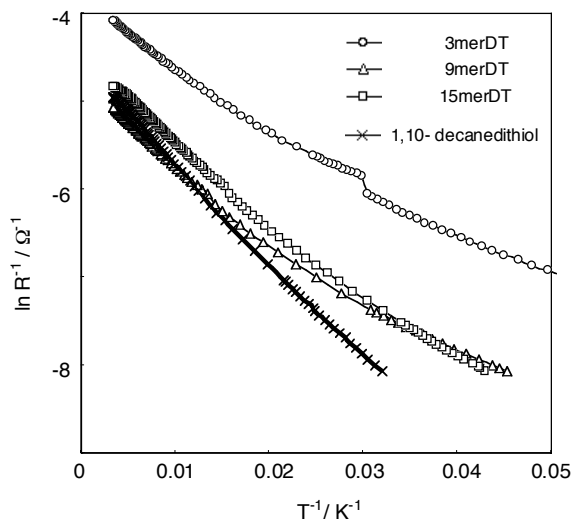


Figure 4. 金ナノ粒子ネットワークのアレニウスプロット

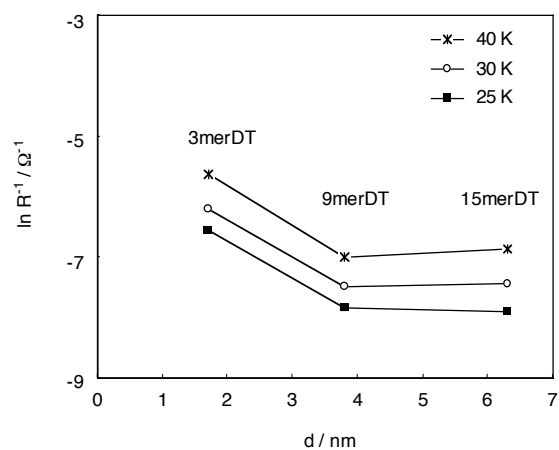


Figure 5. π 型分子ワイヤーにより連結された金ナノ粒子ネットワークの抵抗値の粒子間距離依存性、縦軸：コンダクタンス、横軸：粒子間距離 (分子長)

後では、金ナノ粒子ネットワークの伝導度に与える磁場の影響についても触れる。

【まとめ】 以上、粒径 4 nm の金ナノ粒子を π 型分子ワイヤーにより連結し、特徴あるマイクロオーダーの構造体の構築に成功し、その伝導特性について検討した。その結果、40 K 以下において活性化エネルギーが低下し、トンネル伝導によると考えられる領域が出現することを見出した。現在、注目されているナノサイエンスの分野において、本研究のような安定なネットワーク構造体を調製し、その機能を評価できたことは意義深い。このような構造体を形成する金属ナノ粒子、ならびに分子ワイヤーに、より特徴を持たすことができれば、新たな回路特性を有するネットワーク構造体が構築できると期待している。