

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13654

研究課題名(和文) 気相・気液界面反応を用いる高品質錯体 ナノシートの合成

研究課題名(英文) Synthesis of high-quality pi-coordination nanosheet using gaseous interface

研究代表者

西原 寛 (Nishihara, Hiroshi)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・教授

研究者番号：70156090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：超高真空チャンバー内にて、ニッケラジチオベンゼンナノシートの合成を目的として、ヘキサキス(ベンジルチオ)ベンゼンとニッケルを基板上に蒸着し、その構造をその場で走査トンネル顕微鏡で観察した。グラファイト基板上に蒸着した場合は、分子、ニッケルともに3次元的なクラスターを形成し、シート状の構造は確認されなかった。そこで、基板としてより分子に対して相互作用が強いと思われるCu(111)基板で同様の測定を行った。狙い通り、グラファイトの場合と比べて各種構造が表面全体に観察された。明白な2次元シートはいまだ観察されていないが、ごく狭い領域には、複数の分子と原子で構成されていると思われる構造が発見された。

研究成果の概要(英文)：In a ultrahigh vacuum chamber, hexakis(benzylthio)benzene and nickel(0) were co-deposited on a graphite surface and observed its structure using STM. The co-deposition formed a three-dimensional clusters, and sheet-like products were not observed. In the next experiment, Cu(111) surface, which is supposed to interact more strongly with molecules, was employed for the deposition of hexakis(benzylthio)benzene. Several ordered structures were observed on a whole surface by STM. The formation of clear large two-dimensional sheet-like structure has not been confirmed yet, but the ordered alignment of ligand-originated molecules and metal atoms was observed in a restricted area.

研究分野：無機化学

キーワード：気相合成 気固界面 配位ナノシート STM 金属錯体 二次元物質

1. 研究開始当初の背景

二次元物質には無機物から有機物まで様々なものが存在するが、その中でグラフェンは特別な物質と言えよう。その理由は、特殊な電子構造に基づき、高いキャリア移動度、室温での量子ホール効果、負の屈折率などの優れた物性を示すことにある。二次元シート状構造に、そのまま従来の半導体技術、表面加工技術を適用できることも、 sp^2 炭素の同素体であるゼロ次元のフラーレンや一次元のカーボンナノチューブに比べて応用展開が急速に進んでいる要因である。

申請者は、二次元物質の構成要素として金属錯体に着目している。金属錯体の面白さは、1) 金属錯体を構成する金属イオンと配位子の極めて豊富な組合せを用いて、多彩な化学構造、幾何構造の二次元物質が創製できる、2) 金属錯体は、金属 d 軌道と配位子 π 軌道が織りなす電子構造に基づき、特異な電子、磁気、光学物性を示す、3) 金属イオンと配位子を異なる相に含む二相界面での錯形成反応により容易に二次元物質がボトムアップ合成できる、ところにある。しかし、一世紀以上の金属錯体研究の歴史において二次元錯体の例は驚くほど少なく、特に電子機能を示す二次元金属錯体は数例しか報告されていない。その中で、我々が昨年報告した液液および気液の二相界面で合成できるニッケラジチオレン π ナノシート(図 1) は導電性を示した初めての例である。さらにこの物質が、二次元トポロジカル絶縁体として振る舞うと理論計算により予測され、化学分野だけでなく物理分野でも注目される研究対象となっている。

2. 研究の目的

特異物性を発現する強電子相関系金属錯体 π 共役ナノシートの気相および気固界面での合成とその構造解析、物性測定を行う。最近、メタラジチオレン π ナノシートについて、金属イオンと配位子分子との液液界面および気液界面での錯形成反応を用いて μm 厚の多層シートおよび nm 厚の原子層シートの合成に成功し、そのナノシートが強電子相関系でレドックス活性かつ金属的挙動を示すことを明らかにした。さらに、この新物質は二次元トポロジカル絶縁体の可能性が理論予測され、その実証のために大面積で欠陥フリーの単原子層シートの作製が急務な状況にある。そこで本研究では、原子・分子蒸気を用いる気相・気固界面合成法を開発して、様々な錯体 π ナノシートの高質化(高純度・高結晶度)合成を達成し、それらの構造と物性を解明する。特に、高真空下で合成した高質サンプルを走査型トンネル分光(STS)、角度分解光電子分光(ARPES)などの測定することによって、二次元トポロジカル絶縁性を

実験的に検証する。

3. 研究の方法

2年間で金属と配位子の蒸気の気相・気液界面反応を用いる金属錯体の π 共役ナノシート(錯体 π ナノシート)の合成法の開発と合成した二次元物質の構造解析と物性測定、およびデバイス応用への展開研究を行う。平成 27 年度は、種々の条件で気相・気液界面反応を行い、種々の基板上への錯体 π ナノシートの気相・気固界面合成法を開発・確立する。合成したサンプルは、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、走査型トンネル顕微鏡(STM)や X 線回折(XRD)を用いる構造決定によりその高品質性を評価し、電気伝導性・磁性などの基礎物性測定を行う。

4. 研究成果

超高真空チャンバー内にて、ニッケラジチオレンナノシート(NiDT)の合成を目的として、ヘキサキス(ベンジルチオ)ベンゼン(HBTB、図 1(b))とニッケルを基板上に蒸着し、その構造をその場で走査トンネル顕微鏡(STM)で観察した。様々な基板に対して同様の実験を行った結果、構造が基板の種類に大きく依存することが判明した。

まず、高配向熱分解グラファイト(HOPG)基板上に蒸着した場合は、HBTB 分子、ニッケルともに 3 次元的なクラスターを形成し、シート状の構造は確認されなかった(図 2(a)(b))。HOPG 表面と HBTB 分子間の相互作用より、HBTB 分子同士の間での相互作用のほうが強く、HBTB 分子が HOPG 表面を覆うよりも HBTB 分子が凝集したほうがエネルギー的に安定になるためだと思われる。

凝集による 3 次元的な成長を避けるためには、基板の表面エネルギーを大きくするか、HBTB との相互作用がより強い基板を選ぶ必要がある。そこで、Cu(111)基板で同様の測定を行った。狙い通り、グラファイトの場合と比べて各種構造が表面全体に観察された。もっともありふれた構造として、数個の輝点が 1nm 程度の間隔で三角格子状に並んでいるのが見られる(図 3(a))。その三角形は Cu(111)の単位格子ベクトルと同じ向きを向いており、基板との相互作用によって整列していることがうかがわれる。低速電子線回折では、この構造に対応したブロードで弱い回折が観測された。しかしながら、基板を大気に出して X 線回折法による構造解析を行ったが回折ピークは観測されず、この構造は air-sensitive であることが分かった。NiDT を作成するため、Cu(111)上に HBTB を蒸着

した後ニッケルを蒸着、もしくは HBTB とニッケルの同時蒸着も行った。結果的には両者が Cu(111)上に混在している様子が観測され、新しい構造が形成されている様子は確認できなかった。現状では明白な 2 次元シートはいまだ観察されていないが、ごく狭い領域には、複数の分子と原子で構成されていると思われる構造を発見した。

別のアプローチとして Ni(111) 基板に HBTB を蒸着する手法で NiDT の合成を試みた。蒸着によってではなく、基板に存在するニッケル原子と HBTB との反応によって NiDT を形成する。実際に蒸着を行い STM で表面の構造を観察したところ、二種類の表面構造が得られた(図 3(b))。一つはニッケル表面が硫黄原子で終端された Ni(111)- $\sqrt{39} \times \sqrt{39}$ -S 構造である。このことから、HBTB 分子は Ni(111)表面で、少なくともベンジル基、硫黄原子、ベンゼン環の部分に分解されていることになる。もう一つの表面構造は、平坦な Ni(111)テラスにおける不定形な紐状もしくは樹枝状の構造である。この構造は STM で走査している間に形を保ったまま場所を移動することがあり、基板との相互作用よりも横方向に強固な結合を有する構造である。上述のように HBTB が分解していることを考慮に入れば、これはいくつかのベンゼン環とベンジル基が結合したオリゴマーであると考えられる。当初意図していたような、大気中で合成した NiDT の構造は見られなかったが、HBTB が Ni(111)で分解され、その結果として新しい構造の分子が形成されたことを確認した。

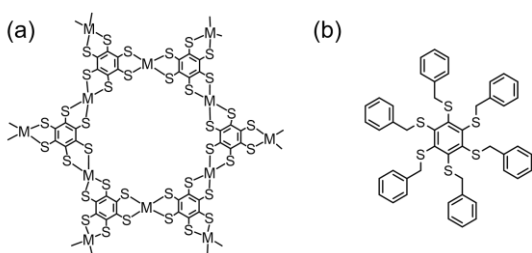


図 1 (a)メタラジチオレンナノシートの骨格。NiDT は M=Ni。 (b)ヘキサキス(ベンジルチオ)ベンゼンの構造。

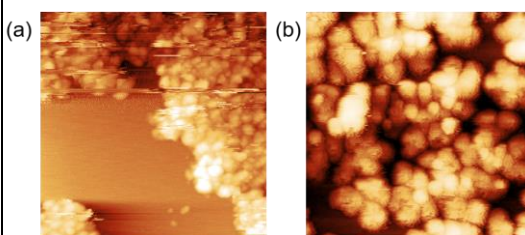


図 2 (a)HBTB を蒸着した HOPG の STM 像。44nm×44nm。 (b)HBTB とニッケルを蒸着した HOPG の STM 像。88nm×88nm。

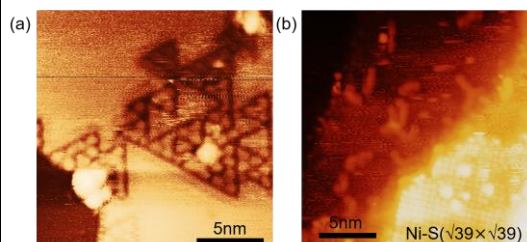


図 3 (a)Cu(111)基板に HBTB を蒸着したときの STM 像。水平方向が[-1-12]方向。いくつかの輝点が三角形に並んでいる。(b)Ni(111)基板に HBTB を蒸着したときの STM 像。水平方向が[-1-12]方向。右下の領域は Ni(111)- $\sqrt{39} \times \sqrt{39}$ -S 構造をとる。左上の領域は Ni(111)のテラスであり、ベンゼン環のオリゴマーであると思われる構造が分布している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件) (すべて査読有り)

- (1) Oxidation-promoted Interfacial Synthesis of Redox-active Bis(diimino)nickel Nanosheet. E. J. H. Phua, K.-H. Wu, K. Wada, T. Kusamoto, H. Maeda, J. Cao, R. Sakamoto, H. Masunaga, S. Sasaki, J.-W. Mei, W. Jiang, F. Liu, H. Nishihara, *Chem. Lett.*, **2018**, 42, 126-129. DOI:10.1246/cl.170928
- (2) Bis(aminothiolo)nickel nanosheet as a redox switch for conductivity and an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. X. Sun, K.-H. Wu, R. Sakamoto, T. Kusamoto, H. Maeda, X. Ni, W. Jiang, F. Liu, S. Sasaki, H. Masunaga, H. Nishihara, *Chem. Sci.* **2017**, 8, 8078-8085. DOI: 10.1039/c7sc02688a
- (3) Conducting π -Conjugated Bis(iminothiolo)nickel Nanosheet. X. Sun, K.-H. Wu, R. Sakamoto, T. Kusamoto, H. Maeda, H. Nishihara, *Chem. Lett.* **2017**, 46, 1072-1075. DOI:10.1246/cl.170382
- (4) Coordination Programming of Two-dimensional Metal Complex Frameworks. H.

Maeda, R. Sakamoto, H. Nishihara, *Langmuir* **2016**, *32*, 2527-2840. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00156

〔学会発表〕 (計 19 件)

(1) Hiroshi Nishihara, Functional Coordination Nanosheets, International Conference on Low-dimensional Quantum Materials, Snowbird, Utah USA. 2018/3/11.

(2) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheet (CONASH) -Synthesis, Structure and Functions, MANA International Symposium 2018, Tsukuba, Ibaraki, 2018/3/6.

(3) Hiroshi Nishihara, Functional Coordination Nanosheets, The 4th Japan-Canada Joint Symposium on Coordination Chemistry, Seagaia Convention Center, Miyazaki. 2017/11/29.

(4) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheets -Synthesis, Structure and Functions, 11th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Nagoya University, Nagoya, 2017/10/10.

(5) Hiroshi Nishihara, Coordination nanosheet (CONASH) – Synthesis, structure and functions, ACCC6, Melbourne, Australia, 2017/7/27.

(6) Hiroshi Nishihara, Synthesis, structure and functions of coordination nanosheet (CONASH), Molecular Electronics and Bioelectronics, Kanazawa, Japan, 2017/6/27.

(7) 西原 寛, 低次元配位ネットワークの界面合成と物理・化学機能, 日本化学会第 97 春季年会中長期企画講演, 慶応義塾大学日吉キャンパス, 横浜, 2017/3/17.

(8) 西原 寛, 配位プログラミングと界面, 分子研研究会「金属錯体の情報制御と機能運動」, 分子科学研究所, 岡崎, 2017/3/6.

(9) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheet (CONASH) - Synthesis, Structure and Functions, NTU-SNU-UTokyo Chemistry Symposium, University of Tokyo, Japan, 2017/1/16

(10) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheets - Synthesis, Structure and Functions, 8th Ge-It-Jp Meeting of Electrochemists, Kazusa Arc, Chiba, Japan, 2016/12/4

(11) Hiroshi Nishihara, Interfacial Synthesis of Coordination Nanosheets and Their Functions, RSC Inorganic Chemistry Symposium, TIT, Tokyo, 2016/10/28.

(12) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheet (CONASH) - Synthesis, Structure and Functions, RPGR2016, Seoul, South Korea, 2016/9/27.

(13) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheet (CONASH) - Synthesis, Structure and Functions, IWPC2016, Altay, Russia, 2016/9/19.

(14) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheet (CONASH) - Synthesis, Structure and Functions, The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry, Fukuoka, Japan, 2016/9/9.

(15) Hiroshi Nishihara, Interfacial Coordination

Programming of 1D and 2D Materials, ICMM Satellite Meeting on Molecular Technology for Functionalities, Tokyo International Forum, Tokyo, 2016/9/3.

(16) Hiroshi Nishihara, Interfacial Coordination Programming of 1D and 2D Molecular Networks, The 3rd Japan-Taiwan-Singapore-Hong Kong Quadrilateral Symposium on Coordination Chemistry, Academia Sinica, Taiwan, 2016/8/5.

(17) Hiroshi Nishihara, Interfacial Coordination Programming of 1D and 2D Materials, ICC2016, Brest, France, 2016/7/8.

(18) Hiroshi Nishihara, Coordination Nanosheets - Synthesis, Structure and Functions, S2DP2, Nara, Japan, 2016/6/2.

(19) Hiroshi Nishihara, Creation of Electro- and Photo-functional Molecular Systems Based on Coordination Programming, 日本化学会 第 96 春季年会, 同志社大学, 京都, 2016/3/25.

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ :

<http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/~inorg/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

西原 寛 (Nishihara Hiroshi)

東京大学・大学院理学系研究科・教授
研究者番号 : 70156090

(3)連携研究者

坂本 良太 (Sakamoto Ryota)

東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号 : 80453843

草本 哲郎 (Kusamoto Tetsuro)

東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号 : 90585192

中里 和郎 (Nakazato Kazuo)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号 : 90377804