

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19000

研究課題名(和文)AFI型多孔質単結晶とアントラセンの複合物質における協奏的光学機能の創成

研究課題名(英文)Design of cooperative optical functions on the hybrid material of an AFI-type porous single crystal and anthracene

研究代表者

小平 哲也(Kodaira, Tetsuya)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・上級主任研究員

研究者番号：40356994

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：アントラセン分子を一次元ナノ細孔を有するAFI型骨格のゼオライトに気相導入させ、有機-無機複合物質の創製を図った。細孔内に高密度に一次元配列したアントラセンは、二量体化や酸化の一種であるアントラキノンへの変化が抑制される。他方、Siをドーブした、換言すると固体酸性質を持つAFIにアントラセンを導入すると、分解せずに陽イオン化し、分子間光励起と解釈される光吸収が現れる。単結晶AFIの利用により、熱活性型キャリアの異方的な分子間電気伝導が観測できた。このような現象の観測は、単結晶の利用、アントラセンと固体酸の相互作用等により初めて具現化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

芳香族光機能性分子の特徴を損なうことなく、かつ、欠点である易酸化性や二量体化を抑制する上で、本研究で用いたアントラセンと同程度の細孔内径を有するAFI型結晶の利用が有効であることを実証した。また、有機溶媒と同程度の弱い相互作用しかAFIとアントラセンの間にはなく、蛍光特性などの低下もなかった。これにより、光機能化の更なる高度化に資する環境を提供するに至った。他方、固体酸性質を新たな物質設計手法に用いることが可能となり、ドーピング剤を用いない簡便な分子のイオン化手法を見だし、かつ、特異な電気伝導現象の発見に至った。

研究成果の概要(英文)：Anthracene molecules were adsorbed into one-dimensional (1D) nanopore of zeolite AFI. Although the molecules are in high density, oxidation into anthraquinone and dimerization of anthracene were suppressed by the stabilization in the 1D nanopore of AFI. Anthracene in pure AFI showed luminescent property. However, no lasing property can be observed under present conditions of using powdery AFI. Anthracene adsorbed into Si-doped AFI with a property of solid acid became cationic. Anisotropic electronic conductivity was observed originating from thermally activated electrons of 1D arrayed anthracene cations.

研究分野：新規多孔質材料設計

キーワード：単結晶 多孔質結晶 アントラセン 光学機能 異方性 一次元配列 電気伝導

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

アントラセンは光機能性を有する代表的芳香族分子の一つで、結晶状態では60%以上の量子効率を有する青色蛍光を示す。しかし、酸化によるアントラキノンへの転移や、光二量体化などの特性により、他の光機能性分子と同様に長期間安定にその機能を維持することは困難である。

他方、多孔性結晶であるゼオライトを金属や半導体クラスターの担体として用いる研究は1990年代から見られるようになってきたが、多くの研究は市販の粉末結晶の利用に留まり、新規特性・機能の発現や計測手法に制限があった。

2. 研究の目的

アントラセン分子の優れた電子物性を長期に渡って安定的に利用できる手法を確立する。これに留まらず、アントラセンを単に安定化させる容器としてゼオライトを利用するのではなく、そのサイズや外形にも着目した両者の組み合わせから生じる特異な物性や機能の発現を狙う。

3. 研究の方法

図1に示すように、分子サイズと同程度の内径0.73 nmの一次元細孔が結晶c軸と平行に存在するAFI型多孔質結晶内に分子を導入すれば、上記課題を解決できると予測した。このゼオライトは市販されておらず、独自にノウハウ化した手法により合成が可能である。AFI骨格の典型的化学組成は $\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ (以下 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ と略記)であり、分子の長軸(l_a)がc軸と平行に配向制御され、かつ分子が高密度であっても分子2個が一次元細孔内で並列化することなく、一次的に並ぶ。AFIではc軸方向に100 μm 以上ある単結晶の利用によりその異方性も含めた特性解明が可能であり、本研究では骨格元素が一部Siに置換されたAFI ($\text{Al}_{11.8}\text{Si}_{1.1}\text{P}_{11.1}\text{O}_{48}$, 以下 SAPO-5 と略記。)単結晶を利用して計測を行った。

4. 研究成果

アントラセンを吸着させた $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の種々の分析のためには、高品質な粉末結晶が求められる。低コスト・簡便・大量の水熱合成環境として、攪拌法を採用し図2のSEM像に示すようなサイズが均一で、互いに分散した10 μm 未満の結晶合成を実現した。

アントラセンのゼオライトへの吸着において、ゼオライトとの相互作用の大きさや基本的分子状態を光吸収スペクトルの最低光励起状態($\pi\text{-}\pi^*$ 遷移 [${}^1\text{L}_a$])のエネルギー(E_{0-0})とC-C伸縮振動に由来する吸収ピークの分裂幅(ΔE)により評価できる[1]。そこで、アントラセンの $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 細孔内での光吸収・蛍光スペクトルを測定し、図3の結果を得た。光吸収はアントラセンの強い蛍光のため、試料前後の2台の分光器波長を同期させ、蛍光を低減させた。アントラセンに特徴的な上記分子振動による周期的なピークを持つ吸収及び蛍光の発現は、分子が細孔内に破壊されることなく存在することを意味する。

上記結果、及び比較となる他のゼオラ

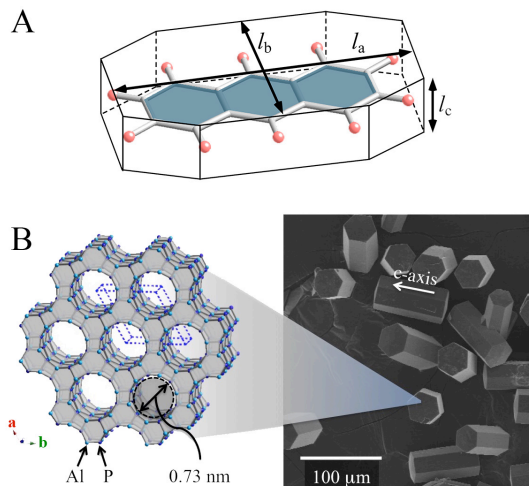


図1 A) アントラセン分子($l_a = 0.97$, $l_b = 0.56$, $l_c = 0.33$ nm)及び、B) c軸と平行な内径0.73 nmの一次元細孔を有するAFI型ゼオライトの骨格模式図と単結晶の走査電子顕微鏡(SEM)像。

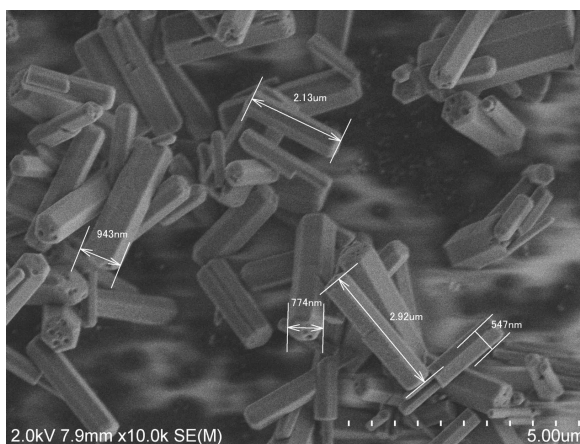


図2 攪拌下水熱合成法により得られた $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 結晶のSEM像。

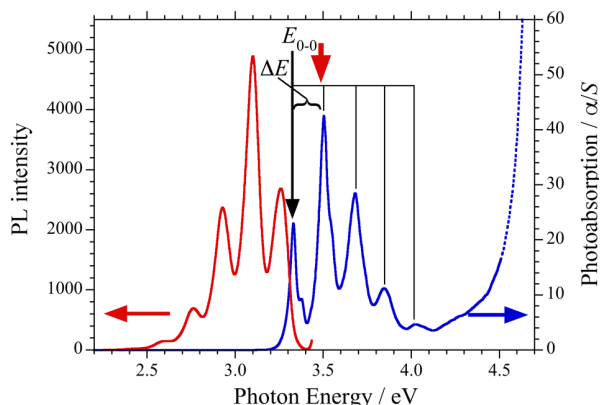


図3 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 内アントラセンによる光吸収と蛍光。赤色「↓」は蛍光励起エネルギーを表す。

イト等における E_{0-0} 及び ΔE を示したのが、**図 4** である。AlPO₄-5 ではシクロヘキサンとほぼ同じ位置に光吸収ピークが存在し、無極性溶媒のシクロヘキサンと同程度の温和な環境を提供している。他方、代表的ゼオライトである Na 型 Y ゼオライト (Na-Y) では更に大きなエネルギー低下をもたらしている。これはイオン交換能を持つこのゼオライトの強い双極子場により説明が可能である。SAPO-5 及び H 型 Y (H-Y) では後述の固体酸との電子的相互作用が働くため、この評価法の適用は望ましくないが、参考のために示した。C-C 伸縮振動に関しては、明瞭な環境依存は見られない。

近年、この AlPO₄-5 結晶に蛍光色素分子を導入した物質において、パルスレーザー等の高輝度光源励起によるレーザー発振[3]が報告されるようになった。本研究では、アントラセン分子が細孔の 80% 以上を占有しており、蛍光分子の高密度化による発光強度の増大が生じる。これにより誘起される同様のレーザー特性の発現を「通常光源による励起」で実現することを期待したが、**図 3** に示すように典型的な蛍光スペクトルが現状得られるのみである。

さて、SAPO-5 にアントラセンを導入した場合、可視光領域で無色である AlPO₄-5 の場合とは異なり、暗緑色を呈する。単結晶 SAPO-5 を用いた偏光顕微分光スペクトル測定により、近赤外線～可視光領域にも偏光依存を有する光吸収スペクトルが得られた。このこと自身は本研究前には既知であったが、その着色機構の詳細は不明であった。H-Y ゼオライトでも同様の着色が生じるため、これを用いて昇温脱離質量スペクトル (TPD-MS) を測定したところ、アントラセンは破壊されておらず、着色がアントラセン自身に由来することが分かった。H-Y と SAPO-5 は結晶構造、骨格構成元素も異なる。(H-Y はアルミノケイ酸塩。) 唯一の共通点は、固体酸性質を有するプロトン (H⁺) をブレンステッド酸点として持つことであり、これが起源であることが分かった。このとき、アントラセン (C₁₄H₁₀) に H⁺ が結合したアントラセニウムイオン ([C₁₄H₁₁]⁺) の形成ではなく、電子が引き抜かれるアントラセンイオン ([C₁₄H₁₀]⁺) の方がスペクトルピークの帰属が可能であった。特徴的なのは、中赤外線に近い領域に生じる光吸収は、本来光学禁制と量子化学計算から予測[4]されているが、本研究の場合はアントラセンが互いに接する距離にあることから、分子間励起と解釈した。この解釈を元にするれば、アントラセンには正孔が存在していることになり、マクロな電気特性に何らかの反映がされることが期待される。そこで、単結晶 SAPO-5 にアントラセンを導入した系にて、電気伝導測定を行った。

電気伝導測定は、SAPO-5 結晶自身が絶縁性であることと、結晶が 100 μm 程度であるため、直流 2 端子法にて行った。**図 5A** は I-V 特性の結晶方位依存性を示したものである。E // c ではオーミックな伝導が観測されたが、E ⊥ c では観測限界以下であった。抵抗率を算出すると、E // c では 10⁸–10⁹ Ωm、E ⊥ c では 10¹¹ Ωm 以上であり、2 端子法での測定は問題とならない。この異方的伝導率は、アントラセン分子が一次元配列している方向には電流が流れ、それと垂直方向では絶縁性 SAPO-5 骨格が一次元配列間に存在する

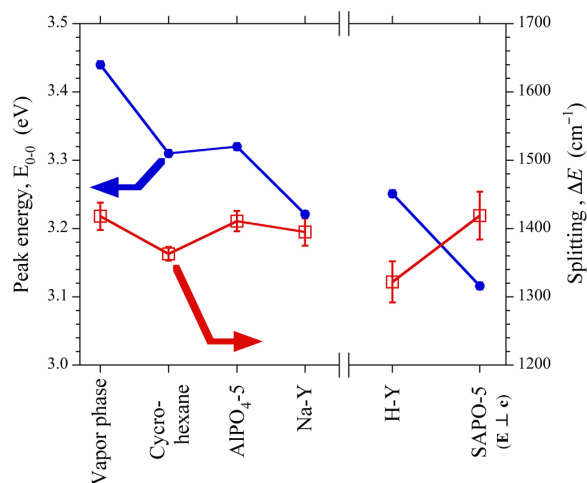


図 4 各種環境におかれたアントラセンの π - π^* 光遷移 (0-0 遷移) とベンゼン環の C-C 伸縮振動に由来する (0→0) と (0→1) 遷移のエネルギー差。真空中の値は文献値[2]。

「通常光源による励起」で実現することを期待したが、**図 3** に示すように典型的な蛍光スペクトルが現状得られるのみである。

さて、SAPO-5 にアントラセンを導入した場合、可視光領域で無色である AlPO₄-5 の場合とは異なり、暗緑色を呈する。単結晶 SAPO-5 を用いた偏光顕微分光スペクトル測定により、近赤外線～可視光領域にも偏光依存を有する光吸収スペクトルが得られた。このこと自身は本研究前には既知であったが、その着色機構の詳細は不明であった。H-Y ゼオライトでも同様の着色が生じるため、これを用いて昇温脱離質量スペクトル (TPD-MS) を測定したところ、アントラセンは破壊されておらず、着色がアントラセン自身に由来することが分かった。H-Y と SAPO-5 は結晶構造、骨格構成元素も異なる。(H-Y はアルミノケイ酸塩。) 唯一の共通点は、固体酸性質を有するプロトン (H⁺) をブレンステッド酸点として持つことであり、これが起源であることが分かった。このとき、アントラセン (C₁₄H₁₀) に H⁺ が結合したアントラセニウムイオン ([C₁₄H₁₁]⁺) の形成ではなく、電子が引き抜かれるアントラセンイオン ([C₁₄H₁₀]⁺) の方がスペクトルピークの帰属が可能であった。特徴的なのは、中赤外線に近い領域に生じる光吸収は、本来光学禁制と量子化学計算から予測[4]されているが、本研究の場合はアントラセンが互いに接する距離にあることから、分子間励起と解釈した。この解釈を元にするれば、アントラセンには正孔が存在していることになり、マクロな電気特性に何らかの反映がされることが期待される。そこで、単結晶 SAPO-5 にアントラセンを導入した系にて、電気伝導測定を行った。

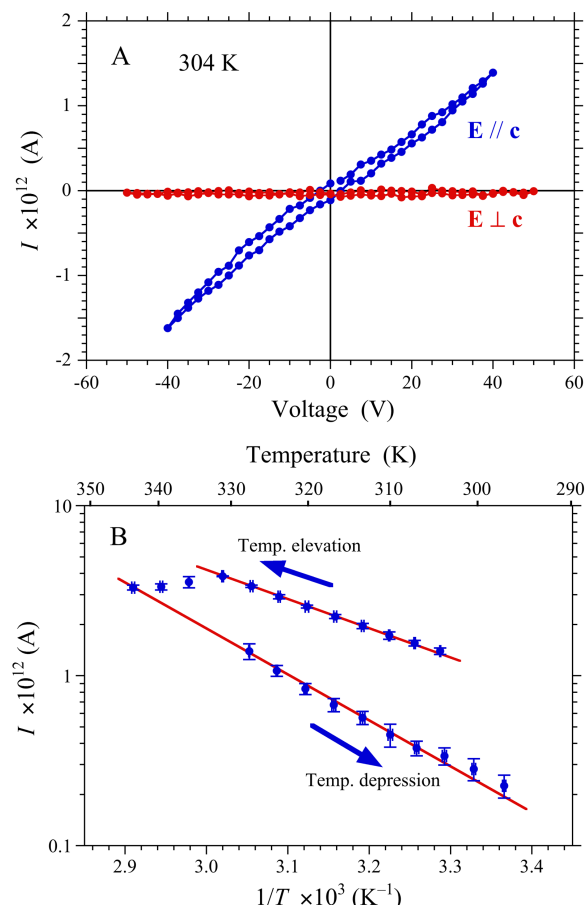


図 5 アントラセンを吸着させた SAPO-5 単結晶における A) I-V 特性、及び B) 40V 印加時の電流値の温度依存性。

ので、一次元配列は電氣的に互いに独立状態であることを示す。

そこで、 $E//c$ 方向のみ定電圧状態(40V)での電流値に対する温度依存性を評価し、**図 5B** の結果を得た。昇温と共に、電流値の上昇が見られるが、330 K を越えると電流値が下がった。このため、345 K からは降温させると、電流値の減少が生じるが、その絶対値は昇温過程には一致しない。また、縦軸は対数表示しているが、昇温、降温時の電流変化が直線的に変化していることから、熱活性型のキャリア生成モデルが最も妥当であることを示唆しており、熱活性化エネルギーは昇温時 0.33 eV、降温時 0.53 eV と見積もられた。昇温時に 330 K 以上にて電流値低下が生じたのは、SAPO-5 の一次元細孔からアントラセンが抜け出すことで説明でき、実際 TPD-MS の昇温によるアントラセンイオン($M/Z=178$)信号の変化とも一致する。熱活性化エネルギーは中赤外線領域近傍に光吸収が生じることと大まかには一致し、励起準位に熱励起された電子が一次的に移動することになる。電流値の絶対値が降温過程で昇温時よりも下がっているのは、アントラセンが脱離によりその数が減り、キャリアの数が減ったことが関与していることになるが、熱活性化エネルギーの増大は、それだけでは説明がつかず、アントラセン分子間の平均距離が伸び、ホッピング伝導なども関与していることを考慮する必要があるが、詳細はまだ分かっていない。

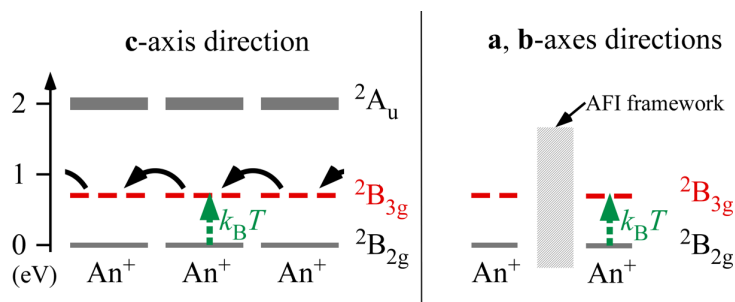


図 6 電気伝導特性のモデル図。An⁺はアントラセンイオンを表す。**c** 軸方向には破線で示した電子準位に熱励起された電子が分子間を移動するが、**a, b** 軸方向では AFI 骨格が分子間に存在するため、電子移動を阻害する。

SAPO-5 単結晶中のアントラセンによる異方的電気伝導特性の機構をモデル化すると**図 6** のようになる。このような特性の発現は単に分子を一次的に配列させる容器として SAPO-5 が働いているだけではなく、その固体酸性質により、アントラセンが陽イオン化されるという、強い相互作用の結果、電気伝導のキャリアが生成されることも寄与している。ドーピング剤なしにキャリア生成と一次的電気伝導性が発現するという点が、今までにない新しい知見である。

<引用文献>

- [1] 十倉好紀, 国府田隆夫, *固体物理* **15**, 267(1980).
- [2] R.St. Dydala and K. Stefanski, *Chem. Phys.* **53**, 51 (1980).
- [3] I.L. Li et al., *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2438(2003).
- [4] J. Szczepanski et al., *J. Chem. Phys.* **98**, 4494(1993).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Kodaira, Design of unique physical properties on composite materials based on zeolite single crystals, *Accounts Mater. Sci. Res.*, 査読無, **2**, 2017, 118-126.
<https://www.hyomen.org/vol2no5>
- ② P.T. Thi, T. Nakano, Y. Sakamoto, Y. Nozue, Electronic Properties of Alkali Metals Loaded into Channel-Type Zeolite L, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 査読有, **196**, 2017, 012002.
DOI: 10.1088/1757-899X/196/1/012002
- ③ K.K. Bando, T. Kodaira, H. Takashima, E. Kobayashi, N. Nagai, and F. Mizukami, Photoluminescent Properties and Local Structure of Tb Doped Fibrous Alumina, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **91**, 2018, 1731-1738.
DOI:10.1246/bcsj.20180238
- ④ K. Ozawa, Y. Tanabe, T. Kodaira, T. Sekiya, *J. Phys. Chem. Solids*, Behavior of UV-generated carriers and local structure around doped aluminum in anatase titanium dioxide, 査読有, **124**, 2019, 137-143.
DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.09.004

〔学会発表〕（計 12 件）

- ① 小平哲也, アルミナ単体で構成される金属光沢・低熱伝導性メソポーラス膜, Tiri クロスミ
ーティング 2017(招待講演), 2017 年.
- ② T. Kodaira, Porous materials in forms of films and single crystals for optical applications, IUMRS-
ICAM 2017(招待講演)(国際学会), 2017 年.
- ③ 阪本康弘, ゼオライト骨格中ヘテロ原子の高分解能 STEM 観察, 日本顕微鏡学会 第 73 回学
術講演会, 2017 年.
- ④ 阪本康弘, 規則性多孔質材料の高分解能電子顕微鏡法と電子線照射ダメージ, 第 33 回分析
電顕討論会(招待講演), 2017 年.
- ⑤ 阪本康弘, 電子顕微鏡法を用いたソフトマターの微細構造解析 第 66 回高分子討論会(招待
講演) 2017 年.
- ⑥ 阪本康弘, 正方形・正三角形タイリング構造をもつシリカメソ多孔体中欠陥構造の解析, 第
33 回ゼオライト研究発表会, 2017 年.
- ⑦ Y. Sakamoto, Electron Microscopy of beam sensitive materials at the atomic and mesoscale, The 11th
Nanosquare Workshop (Osaka Prefecture University)(招待講演)(国際学会), 2017 年.
- ⑧ T. Kodaira, S. Inoue, K. Kiriwara, T. Sekikawa, K. Hiraide, T. Sekiya, Anomalous Electronic
Properties of One-Dimensionally Arrayed Anthracene Molecules Induced by the Interaction with the
Brønsted Acids in a SAPO-5 Single Crystal, International Symposium on Zeolites and Microporous
Crystals (ZMPC) 2018(国際学会), 2018 年.
- ⑨ 小平哲也, 関口ちか子, 西宏二, 池田拓史, 阪東恭子, GaPO₄-LTA 合成における各種パラメ
ータの影響, 第 34 回ゼオライト研究発表会, 2018 年.
- ⑩ 小平哲也, 仙石万由子, 関谷隆夫, 永井直文, Cr³⁺イオンをドーブした θ-アルミナの光学特
性, 日本セラミックス協会 2019 年年会, 2019 年.
- ⑪ 小平哲也, 多孔質単結晶、膜を使った材料の光学特性評価, GIC 平成 30 年度第 60 回研修セ
ミナー, 2019 年.
- ⑫ 仙石万由子, 関谷隆夫, 小平哲也, アルミナの相転移とドーブした Cr の光学特性, 横浜国
立大学-横浜市立大学 第 14 回ナノテク交流シンポジウム, 2019 年.

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：阪本康弘

ローマ字氏名：Yasuhiro SAKAMOTO

所属研究機関名：大阪府立大学

部局名：理学研究科

職名：客員研究員

研究者番号（8桁）：10548580

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。