

## 共同利用研究ハイライト

クラウンエーテル環状分子をホストとする  
磁性ナノ粒子・表面合成ポリマー・分子マシン  
薄膜の開発

山田 豊和 千葉大学大学院工学研究院 准教授

貴金属表面上の単一分子磁石は、その離散的な量子状態間の電子スピン励起を利用した量子デバイス応用が期待されている。過去10年以上にわたり、走査トンネル顕微鏡 (STM) や角度分解光電子分光法 (ARPES) を用いた活発な研究が行われてきた。その過程で、貴金属表面に存在する多数の自由電子が量子スピンをスクリーニングすることで生じるゼロバイアスピーク (近藤共鳴) や、自由電子による非弾性散乱がスピン寿命を短くするという課題も明らかとなってきた。これに対処するため、例えば、貴金属表面をMgOやNaClなどの絶縁膜でコーティングし表面自由電子を抑制しスピン寿命を延長する手法や、超伝導ギャップを利用して量子スピン状態を保護する手法が提案されてきた<sup>[1,2]</sup>。しかし、これらはいずれも極低温環境での実現が前提となっている。一方、室温においては、固体表面上に単一の有機分子や原子を吸着させると熱拡散による予期しない凝集や、活性な基板原子との相互作用による合金化、さらには分子の分解な

どが起こり、応用や普及への大きな障害となっている。

そこで我々が注目したのが、図1に示す「クラウンエーテル (BrCR) 環状分子」である<sup>[3-6]</sup>。この分子は、中心に酸素原子と炭素原子からなる“環”を持ち、その両端にベンゼン環が、さらにその末端には2つの臭素原子が配置されている。BrCRは、バルク溶液中ではホスト分子としてゲスト分子を捕獲できる機能を有することが示唆されてきたが、個々のBrCR分子が実空間で原子や分子を捕獲する様子はこれまで観察されていなかった。本研究ではSTMによる直接観察より捕獲の様子を明らかにした。

興味深いことに、この捕獲機能の発現には基板の性質が重要であることが判明した。具体的には、Au(111)表面上に吸着したBrCRはトラップ機能を持たないが、Cu(111)表面上では捕獲に成功した。これは、Au(111)表面では基板との相互作用が弱いためBrCRの環が十分に開かず、Cu(111)表面では相互作用が強いため環が開き、捕獲機能

が発現するためと分かった。そのため、BrCRを用いた本研究はすべて超高真空中のCu(111)表面で実施した。

Cu(111)上に規則的に配列したBrCR単分子膜を用いて、Co原子を捕獲し、均一な大きさ (約1.5 nm) の金属ナノ粒子の作製に成功した<sup>[3]</sup>。また、分子末端のハロゲン元素は加熱によって脱離しやすく、切れた炭素の結合手同士が熱拡散により出会うことで共有結合し、新たなネットワーク構造を作ることが知られている<sup>[4]</sup>。我々は、BrCRを加熱することで、環構造を持つ分子の一次元ポリマーの合成にも成功した<sup>[5]</sup>。

BrCR研究の主目的は、トラップ機能を備えたBrCRを用いることで、室温環境下においてもゲスト分子を単一分子として安定に固定し、その電子状態を基板電子との相互作用を切り離し、保護できるかの検証にあった。そこで、我々は、室温下で貴金属表面上では分解してしまうことが知られている“フェロセン分子”をゲスト分子として選択した。そして、フェロセン分子にアン



図1 クラウンエーテル環状分子

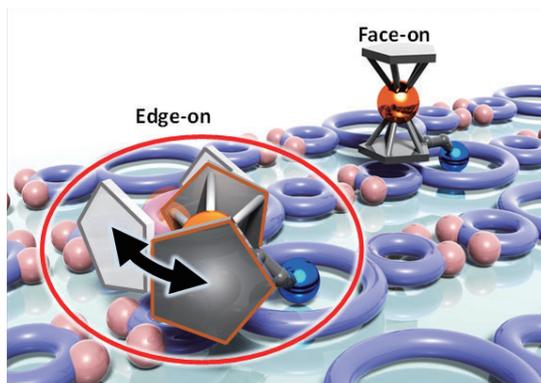


図2 フェロセン (Fc) 分子にアンモニウム塩を付加したFc-amnを使用することで、クラウンエーテル分子の環にFc-amnを固定。STM探針からの電圧印加でFc分子の横方向移動の制御に成功。

モニウム塩を結合させ、BrCRの環に引っかかるように設計した。

その結果、BrCR膜を用いる事で、室温でもフェロセン分子を分解させることなく、単一分子としてトラップすることに成功した。そして、電子分光測定の結果から、フェロセン分子の電子軌道は基板の影響を受けずに保持されていることが確認されたことから、このBrCR単分子膜が基板との電子的結合を遮断する役割を果たすことが実証できた。

さらに、このBrCR上のフェロセン分子に、STM探針からHOMO軌道に正孔を注入することでFeイオンの価数変化が誘導され、その結果、フェロセン分子間のクーロン反発力が増大し、横方向

への移動を観察できた(図2)。つまり、電圧制御によって分子の位置を可逆的に変化できる「分子マシン」としての機能を発現させることに成功した<sup>[6]</sup>。

#### 謝辞

光電子分光計測をサポートいただいた解良聡先生(IMS)、福谷圭祐先生(IMS)、長谷川友里先生(筑波大)、細貝拓也先生(AIST)、本研究の初期から分子合成を助けていただいた堀江正樹先生(北大)、Chi-Hsien Wang博士(MIT)、第一原理計算を行っていただいたクリューガー先生(千葉大)、STM/ARUPS実験を実施いただいた学生の皆様: 根本諒平様(東京科学大)、西野史様(QST)、石井榛様(リコー)、

金沢真伍様(三菱電機)に、心より御礼申し上げます。



やまだ・とよかず  
オランダ・ラドバウド大学ナイメーヘン校にて二つ目の博士号を取得後、学習院大学にて日本学術振興会特別研究員(PD)および助教を務めた。その後、ドイツ・カールスルーエ工科大学にてフンボルト財団研究フェローとして研究活動を行い、2010年より千葉大学に自身の走査トンネル顕微鏡研究室を立ち上げ、以来15年が経過した。現在は、表面上の分子ネットワークが生み出すユニークな電子スピン構造の魅力に取り憑かれている。

#### 参考文献

- [1] N. K. M. Nazriq, P. Krueger, T. K. Yamada, *Applied Surface Science* **618** (2023) 156628.
- [2] K. Ishii, N. K. M. Nazriq, P. Krueger, and T. K. Yamada, *Nanoscale Horizons* (2025). DOI: 10.1039/D5NH00192G.
- [3] T. K. Yamada, R. Nemoto, F. Nishino, T. Hosokai, C. H. Wang, M. Horie, Y. Hasegawa, S. Kera, and P. Krueger, *J. Mater. Chem. C*, **12** (2024) 874.
- [4] T. K. Yamada, S. Kanazawa, K. Fukutani, S. Kera, *J. Phys. Chem. C*, **128** (2024) 1477.
- [5] T. K. Yamada, P. Krueger, M. Horie, et al., *Nanoscale Horizons*, **9** (2024) 718.
- [6] F. Nishino, P. Krueger, C. H. Wang, R. Nemoto, Y. H. Chang, T. Hosokai, Y. Hasegawa, K. Fukutani, S. Kera, M. Horie and T. K. Yamada, *Small* **21** (2025) 2408217.

### 共同利用研究ハイライト

## 単座Z型ボラン配位子を有する平面Ni(0)錯体の発生機構の解明

水取 宥敬 大阪大学大学院工学研究科 博士後期課程2年

星本 陽一 大阪大学大学院工学研究科附属フューチャーイノベーションセンター 准教授

第13族元素化合物は遷移金属から $\sigma$ 結合を介して電子を受容するZ型配位子として働く<sup>[1]</sup>。しかしホウ素化合物に限っては、金属-ホウ素結合を支える追加の配位部位を持つ場合のみZ型配位子として働くことが知られていた<sup>[2]</sup>。つまり、ホウ素を単座のZ型配位子に持つ遷移金属-ボラン錯体の構造は知られていない。最近、筆者らは偶然に導かれて、トリス(パーフルオロアリアル)

ボランを単座のZ型配位子として有する平面四配位ニッケル錯体の合成と構造解析に成功した<sup>[3]</sup>。本稿では、理論化学計算の結果を踏まえ、当該錯体の生成機構について議論する。

当研究室では窒素上にホスフィンオキシドを導入したN-ヘテロ環状カルベンであるSPoxImを多座配位子に用いた様々な遷移金属錯体の合成を報告してきた<sup>[4]</sup>。その一環として、SPoxImを

配位子に持つニッケルカルボニル錯体**1**に対して、B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (**B**<sup>1</sup>)を作用させたところ、ホウ素がNiに直接配位した錯体**2**が73%の収率で得られた(図1a)。XRD解析の結果から、錯体**2**におけるNi-B原子間距離は2.245(1) Åであり、多座ボラン配位子を有する既報のニッケル-ボラン錯体における結合長(2.15-2.30 Å)と類似であった(図1c)。電荷密度解析からも、NiとB間に