

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：34504

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13658

研究課題名(和文) 走査トンネル顕微鏡による室温駆動原子価互変異性錯体超高密度単分子メモリの創製

研究課題名(英文) Development of Single-Molecule Devices based on Valence Tautomeric Complexes by Scanning Tunneling Microscopy

研究代表者

田中 大輔 (Tanaka, Daisuke)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：60589399

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)：本研究では走査トンネル顕微鏡(STM)に着目し、双安定性を示す金属錯体の電子状態を室温近辺で制御・評価する。従来、このような研究は極低温条件の超高真空STMを用いて行われてきた。本研究では、低スピン状態(LS)と高スピン(HS)状態で大きく異なる電荷分布を取る原子価互変異性(VT)錯体を採用することで、室温でも機能する超高密度単分子メモリ素子創製を目指す。特に、本研究課題では、白金錯体とコバルト錯体の2種類の素子の作製を試み、STMによりその配列構造を決定することを目指した。さらに、超高真空STMによる評価を行うための分子合成について検討した。

研究成果の概要(英文)：Valence tautomerism (VT) is attractive property for single molecular memory devices. In this research, we observed a two dimensional periodic self-assembled monolayer of Co-VT complexes with long alkyl chains, whose cobalt center shows a thermal bistability of VT molecular interconversion in a bulk crystal. The Scanning Tunneling Microscopy (STM) observation have demonstrated the periodic structure of Co-VT complexes on highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) at room temperature under nitrogen atmosphere. We also determined the two dimensional crystal structure of PtCl₂(C₈, 10bpy) (C₈, 10bpy = 4,4'-bis(3-octyltridecyl)-2,2'-bipyridine) on HOPG by STM.

研究分野：錯体化学

キーワード：STM 原子価互変異性 単分子膜

1. 研究開始当初の背景

スピントロニクスオーバー錯体に代表される双安定性を示す金属錯体は、温度や光など外的な刺激により、異なる複数の電子状態へと変化させることが可能であるため、超高密度単分子デバイスなどへの応用が古くから期待されてきた。しかし、従来用いられてきた物理的な外場（温度・電場・磁場・光・圧力など）の多くは、粉末結晶や溶液などのバルクでの制御にしか用いることができず、単分子の分解能を以て状態制御を行うには不向きであった。また、単一分子をメモリとして用いるには、分子に書き込まれた情報を読み込む必要もある。

過去の外場応答分子の研究では、物質に印加する外場として温度や光、電場、磁場、圧力などが用いられてきた。しかし、これらの外場は単分子スケールの分解能で印加することが困難である。過去の研究で、スピントロニクスオーバー錯体のスピン転移をトンネル電流で制御し、さらに各分子のスピン状態を操作トンネル分光 (STS) で決定することに連携研究者 (山田) は成功している (Nat. Commun., 2012, 3, 938.)。しかし、スピントロニクスオーバー錯体を用いたこの実験では、極低温・超高真空の理想的な条件が必要であり、実用的な条件で駆動するデバイスの作製条件は見つかっていない。

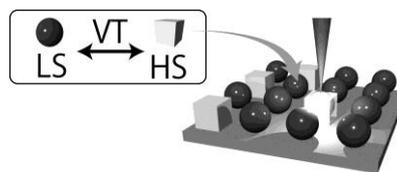
2. 研究の目的

本研究では走査トンネル顕微鏡 (STM) に着目し、双安定性を示す金属錯体の電子状態を室温近辺で制御・評価する。STM は単原子レベルの鋭い探針を持つため、分子一つを直接「触る」ことが可能であり、接触した分子に電気的な刺激を印加することができる。従来、このような研究は極低温条件の超高真空 STM を用いて行われてきた。本研究では、低スピン状態 (LS) と高スピン (HS) 状態で大きく異なる電荷分布を取る原子価互変異性 (VT) 錯体を採用することで、室温でも機能する超高密度単分子メモリ素子創製を目指す。

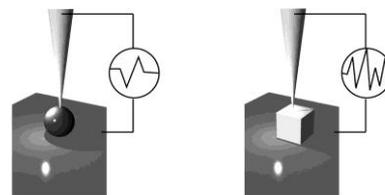
本研究では双安定性を示す金属錯体として VT 錯体をモデル分子として採用し、以下に示す 3 つの課題を克服する。これらは素子の作製・情報の書き込み・情報の読み込みにそれぞれ対応する課題と言い換えることができる (図 1)。

1. VT 錯体を平滑な導電性基板表面に高密度で固定する手法の開発 (素子作製)
2. STM による VT 錯体単分子の室温での電子状態決定 (情報読み込み)
3. STM の非弾性散乱トンネル電流を利用した室温での VT 錯体の電子状態変換 (情報書き込み)

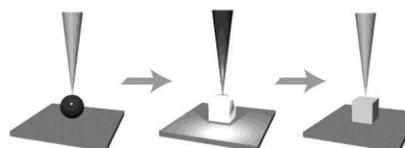
特に、本研究課題では、素子の作製を試み、STM によりその配列構造を決定することを目指した。さらに、超高真空 STM による評価を行うための分子合成について検討した。



VT 錯体の集積=分子素子作製



STS による電気伝導特性評価
(VT 錯体の電子状態決定=情報読み込み)



トンネル電流による分子の励起と変換
(スピン転移の誘起=情報書き込み)

図 1. 本研究課題の目的概要。本研究では特に分子素子の作製に関する検討を主に行い、分子の集積構造を STM で評価した。

3. 研究の方法

本研究では、VT 錯体の以下の特徴を利用することで、室温で機能する分子磁性メモリ素子が作製可能であると考え、実験を行った。

- (i) 中性分子であり補助配位子の分子修飾も容易なため、単分子膜の作製が容易と期待される
- (ii) 比較的高温で低スピン状態 (LS) と高スピン状態 (HS) の大きく異なるスピン構造をとる
- (iii) 配位子と金属イオン間で電子の授受があるため電荷分布の変化を STM で検出しやすい

室温では熱運動のため基板上的分子はディスプレイオーダーしてしまう。そのため分解能の高い STM 画像を得るには分子を基板上に強く固定する必要がある。VT 錯体の場合、補助配位子を適切に設計することで分子を基板上に固定することが可能である。また、VT 錯体単分子をメモリの最小構成単位にするためには、単分子の解像度で情報の読み込みを行う必要がある。LS と HS で電荷分布が大きく異なる VT 錯体は、室温での STM 画像でもスピン状態の違いを観測可能と期待できる。

実際の研究では、含長鎖金属錯体溶液を室温大気下で高配向グラファイト基板上に滴下し、形成した単分子膜の STM 画像を観察した。研究代表者は分子合成と大気圧下での STM 測定を行い、主に HOPG 上での分子の配列を明らかにすることを目指した。連携研究者は UHV-STM 測定を担当し、電子状態評価に最適な条件を探索した。

4. 研究成果

(1) 含長鎖塩素白金錯体の集合構造観察

本研究での興味対象である、含アルキル長鎖金属錯体の基板上での分子の配列に関する研究例は未だに少ないのが現状である。そこで、それらの基板上での振る舞いについて新たな知見を得ることを目指した。その中でも、過去に報告されている、含アルキル長鎖ピピリジン補助配位子によってアルキル基を導入した、図2に示すような機能性金属錯体に着目した。本研究では、この塩素白金錯体について、基板上での配列決定を行うことを目的とした。

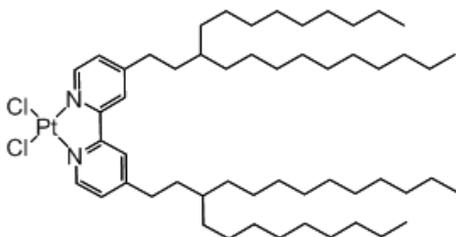


図2. 本研究で観察した塩素白金錯体

室温下にて固液界面上の分子配列を観察した。アルキル長鎖をと高い親和性を示す、高配向熱分解グラファイト、HOPG基板上に、白金塩素錯体のフェニルオクタン溶液を滴下し、基板上に単分子膜を形成し、この配列のSTM測定を行った。

10枚のSTM像解析より、像の分子サイズに該当する周期構造の、格子定数を算出した。求められた格子定数を、結晶構造を基にした分子モデルから求められた分子サイズと比較した。メチルピピリジン塩素白金錯体の結晶構造に(sp^3 C-C結合長)=0.15 nmとして計算した結果、分子サイズはSTM像から得られた格子定数と、ほぼ一致しており、得られたSTM像は白金塩素錯体の分子であること、そしてさらに、分子の主鎖は折れ曲がることなくhead to head型で配列していることが強く示唆された。ピピリジン中の分極した水素原子、金属と結合した塩素原子間で、水素結合が形成され、この分子間相互作用によってhead to head型に配列したのではないかと考えられる。

また、これまで検証した基板上の構造と、3次元結晶の構造を粉末X線回折測定(XRPD)により比較した。サンプル分子の結晶のXRPDデータから、(100) (200) (300) (400) (500)面に対応するピークが観測され、(100)の面間角は分子サイズの計算値と良い一致を示していることが明らかとなった。このことは、結晶中でも同様の水素結合が存在していることが示唆される。

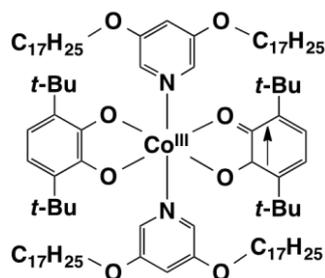
以上の結果をまとめると、今回測定した白金塩素錯体は、HOPG基板上でhead to head型にラメラ構造で配列し、更に、その集合構造の配列は3次元結晶と一致した。こ

の結果から、基板上でも3次元結晶でも、本分子の配列決定において、CH-C1相互作用は、分子の配向性の支配的な要因であることが示唆された。このような比較的弱い分子間相互作用を用いることで、今後は表面分子配列の制御を考慮した、含アルキル長鎖金属錯体の分子設計につなげることが可能であると期待している。

(2) コバルトVT錯体のSTM像観察

我々は、分子メモリの構成要素として図3に示す原子価互変異性コバルト錯体、VTコバルト錯体に着目した。このコバルトVT錯体には配位子に電子ドナーサイトと中心金属にアクセプターサイトがある。温度変化等の外部刺激によってカテコール配位子から電子が中心金属に移動し、原子価が変化する。このコバルトVT錯体はメモリ素子に不可欠な双安定性、基板親和性に加え、広範囲で電子状態が変化することにより、STMの電子状態の読み取りが容易になるのではないかと期待できるため、我々はこのコバルトVT錯体が単分子メモリ素子の構成分子に適切であると考え実験を行った。

図3. 本研究で観察したVT錯体



コバルトVT錯体のメモリ素子への応用においては、大きく分けると、基板上で固定、室温下にて電子状態の読み取り及び変換の3点が課題として挙げられるが、メモリ実現への第一段階としては、図3のコバルトVT錯体を基板上で周期構造を持って固定させることが課題となる。しかし、コバルトVT錯体の基板上での分子配列に関する研究は未だに報告例がない。本研究では、図3のコバルトVT錯体の基板上の固定と、配列の決定を目指した。

実験手法については、室温下にて固液界面上の分子配列を観察した。アルキル長鎖をと高い親和性を示す、高配向熱分解グラファイト、HOPG基板上に、コバルト錯体の1,2,4-トリクロロベンゼン溶液を滴下し、基板上に単分子膜を形成し、この配列のSTM測定を行った。

得られた分子像中には明るさによって、明るいBright部と暗いDark部の2種類に分類される列が現れた。今回得られた像の詳細を解析すると、明るいBright部と暗いDark部は一見ランダムに表れているように見えた。しかし、複数の像を検証したところ、BB、DDと同じ明るさの部分が2回連続して出現する

ことはあるが、3回連続で出現したものは観察されなかった。このことは、Bright (B) 部、Dark (D) 部其々1つで一つのユニットと考えたと説明がつく。B-D ユニットの1周期と考えると、次に来るユニットのBがくるかDがくるかはランダムであるが、BとDで一つのセットとなったユニットが必ずきていることが分確認された。我々は、この周期構造は、VT コバルト錯体がラメラ構造を取って並んでいるものと考え、さらなる像の検証を行った。

一般的に STM 像は暗い部分はアルキル鎖、明るい部分は芳香環に対応する事が多いことが知られている。まず、STM 像の Dark 部のサイズと分子モデルから算出したサイズを比較した。Dark 部は C17 アルキル長鎖の長さとも一致した。また、像中の周期的な線構造の高さ情報をとり隣接するアルキル鎖の周期性を確認したところ、等間隔で配列し、そのサイズはピリジン配位子中の2本のアルキル鎖の間隔とも一致した。従って、Dark 部は平行に配列したピリジン配位子内の C17H35 直鎖であると示唆された。

同様に Bright 部の検証を行った。明るいスポットが観察されることから錯体中心が含まれていると考えられるが、結晶構造中の錯体のサイズと照合したところ、Bright 部のサイズは中心部よりも長いので、この部位にはアルキル鎖も含まれていると考えられる。

そこで、Bright 部が錯体中心とアルキル鎖を含むものと考えて、モデル作成を行った結果、錯体中心部が傾きアルキル鎖が折りたたんで吸着していると推定された。このモデルでは、VT コバルト錯体が1次元に配列することで、ラメラ構造の1層分を形成しているものと考えられる。

実際に、このモデル中での錯体の中心部と折れ曲がったアルキル鎖の長さの和が、像中の Bright 部の長さとも一致していた。一方、アルキル長鎖の構造の自由度が高いため、このモデルとは異なるコンフォメーションを取ったモデルを構築することも可能になっている。また、現時点では、より高分解能の分子像を得ることができていないため、ラメラ内の隣接分子との分子間相互作用やパッキングを評価する事が出来ていない。今後はより高分解能な分子像を得るとともに、自由度の大きいアルキル鎖の構造を決定して、ラメラ内での分子間相互作用を解明していきたいと考えている。

また、これまで測定したコバルト錯体のアルキル鎖の炭素数を17から9へと短くした VT コバルト錯体で STM 測定したところ分子吸着を観察することはできなかった。C9 の VT 錯体も先程の炭素17のコバルト錯体と同様の構造で吸着すると仮定した場合、基板と相互作用する Bright 部のアルキル鎖の長さが不足してしまい、基板への強い吸着は期待できない。このため、炭素数の少ないアルキ

ル長鎖を持った VT 錯体では基板への吸着が起きなかったものと現在考えている。

以上の結果をまとめると、原子価互変異性コバルト錯体の単分子膜の形成と STM による観測に初めて成功した。炭素数17のコバルト VT 錯体は基板吸着したが、炭素数9では基板への自己集合は観察されなかった。このことから、本研究で用いたコバルト VT 錯体の HOPG 基板上への吸着には、比較的長いアルキル鎖が必要であることが示唆された。今後はこの知見をいかし、単分子メモリ素子としてより適切なコバルト VT 錯体の分子設計につなげていきたいと考えている。

また、より詳細な分子像を得るために、剛直な中性骨格を持った VT 錯体を合成し、超高真空 STM 測定の検討も現在行っている。これにより、電子状態の評価と制御を併せて進めていく予定である。

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0件)

[学会発表] (計3件)

①「高配向グラファイト表面における含アルキル長鎖原子価互変異コバルト錯体の自己集合性の観察及び配列決定」塩尻南央 張浩徹 田中大輔 日本化学会第97回春季年会 2017年3月16日 慶應義塾大学 日吉キャンパス (神奈川県横浜市)

②「走査型トンネル顕微鏡による高配向グラファイト表面における含アルキル長鎖白金及びコバルト錯体の配列決定」塩尻南央 張浩徹 田中大輔 錯体化学第66回討論会 2016年9月10日 福岡大学七隈キャンパス (福岡県 福岡市)

③「走査型トンネル顕微鏡による高配向グラファイト表面における含アルキル長鎖白金錯体の配列決定」塩尻南央 張浩徹 田中大輔 日本化学会第96回春季年会 2016年3月26日 同志社大学 (京都府京田辺市)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 大輔 (TANAKA Daisuke)
関西学院大学理工学部・准教授
研究者番号：60589399

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

山田 豊和 (YAMADA Toyokazu)
千葉大学大学院融合科学研究科・准教授
研究者番号：10383548

(4) 研究協力者