

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K04988

研究課題名(和文) 励起状態が隣接したナノ構造間を移動する機構のSTM発光による解明

研究課題名(英文) Understanding of transitions between excited states across neighboring nanostructures by using a technique of STM-induced light emission

研究代表者

櫻井 亮 (SAKURAI, Makoto)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

研究者番号：60280731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：表面化学反応を用いてナノシート表面に分子ナノ構造体を自己組織的に制御して作成する方法の開発に成功した。有機金属錯体分子に付与したアミノ基と酸化グラフェンシートのカルボキシ基の間でペプチド結合した分子を結晶核にした成長である。さらに、直径2ナノメートルのナノクラスター内で規則的に並んだ分子は、シートとの電荷移動により独立したスピンを持つ。クラスター同士が近づくにつれて互いのスピン間に相関が生まれ、常磁性からスピングラス的な磁性へと徐々に変化することを見出した。表面化学を利用した分子スピン構造体同士の連携による新しい分子磁性の創生である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ゆらぎと磁気的秩序が競合する低次元磁性の分野で、新しいプラットフォームを作成する技術の提供と、分子ナノ構造体間の磁気相互作用を介して変化する2次元分子磁性の理解を深めることにより科学の進展に貢献した。化学、物理、材料科学の分野に大きな足跡を残す研究であり、学術的な意味がある。さらに表面化学反応を利用して自己組織的にナノ構造体を作成する手法は、化学修飾した機能的ナノシートの作製法であり、今後の応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We have developed self-organized fabrication of molecular nanoclusters on a graphene oxide (GO) surface through on-surface chemical reaction. Here the nanoclusters grow from tiny nucleus formed by a molecule bonding to the GO sheet through peptide coupling between amino group of the molecule and carboxyl group of the sheet. Each molecule forming the nanocluster with a diameter of about 2 nm has an individual spin due to charge transfer between the molecule and sheet. As the interspacing between the nanoclusters on the GO surface decreases, the magnetism of the nanoclusters changes gradually from paramagnetism to collective one as a result of the interaction between inter-cluster spins. Present study paves the way for new molecular magnetism controlled by the interconnection between molecular nanoclusters through on-surface chemistry.

研究分野：分子磁性

キーワード：低次元磁性 分子磁性 磁気フラストレーション スピングラス 有機金属錯体 表面化学反応 表面を介した相互作用 酸化グラフェンシート

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。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体細胞による光合成、太陽電池によるエネルギー生成、光触媒における化学反応などにおいては、光によって生じた励起状態が隣接する分子間あるいはナノ構造間を移動する過程が重要な役割を果たしている。しかしその機構を直接観測することはまだほとんど行われていない。本研究では、走査型トンネル顕微鏡の探針を用いて電子をトンネル入射して分子やナノ構造体に励起状態を作成し、励起状態が移動して放出する光を検出して移動過程を追跡する。励起状態が高効率で移動するナノスケール配置の最適化、可視光域で動作するナノアンテナの試作、励起状態の移動に伴ったスピン操作の実現を目指す。

2. 研究の目的

研究の当初の目的は、数ナノメートル程度離れたナノ構造体間で起こる光学遷移のメカニズムを走査トンネル顕微鏡誘起発光法を駆使して解明することにあつた。最初のナノ構造体をナノシート上に作る方法を開発する段階で、表面化学反応を利用した分子ナノ構造体の作成に偶然成功したため、この舞台で繰り広げられる2次元磁性を解明することを最初の目的に変更した。つまり、分子ナノクラスターを構成する2次元スピン系で協力現象が生まれる基礎メカニズムの解明に軸足をずらした研究を実施した。

3. 研究の方法

溶液中の表面化学反応 (図1参照) を利用して酸化グラフェンシート上に直径2 nm程度の分子ナノクラスターを作成した。酸化グラフェンのカルボキシ基と分子のアミノ基のペプチド結合によりシートに共有

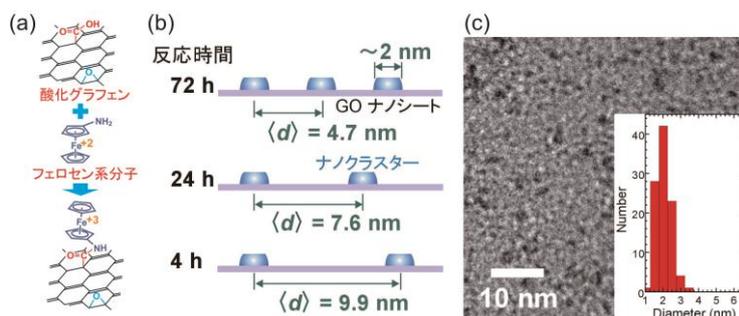


図1 表面化学反応を利用して作成した(a)試料の概念図、(b)反応時間により変わる配置の概念図、(c)TEM像と直径分布

結合した分子を結晶核にした結晶成長である(図1a)。反応時間を変えると平均直径は一定のまま、ナノクラスター間の平均距離を変えることができる(図1b、c)。ナノクラスターの表面配置を変えたシートを系統的に作成し、表面の幾何配置の変化に応じた2次元磁性の変化を調べた。

4. 研究成果

表面化学反応を用いたナノクラスターの形成過程を図2aに模式的に示す。酸化グラフェンのカルボキシ基と有機金属錯体分子のアミノ基とのペプチド結合(図の赤線)によりシートに共有結合された分子を結晶核にした成長様式である。図1cの挿入図で示すように直径2 nmで成長を止める。これには、界面・表面エネルギーのバランスを基にした液滴モデルや、電荷移動経路が長くことになるサイズ効果などによる説明が

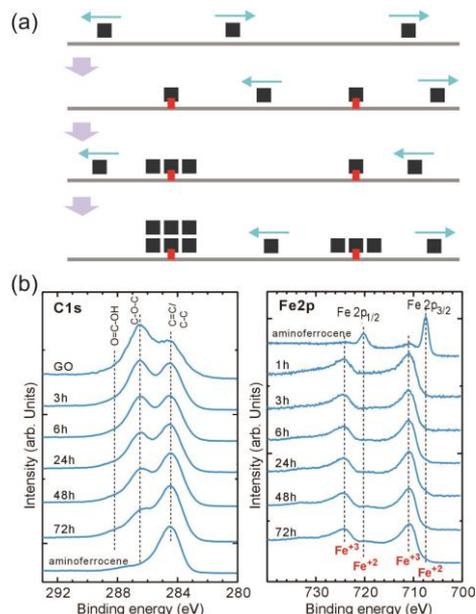


図2 (a)結晶成長のメカニズムの概念図、(b)C1sとF2pのXPSスペクトル

考えられるが、現時点で詳細のメカニズムは不明である。図 1 b に示すように、平均直径が一定のまま表面の数密度が反応時間と共に増加する特徴を持つ。

反応時間を変えた酸化グラフェンシートシート (AFc-GO シート) の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを炭素原子の 1 s コアレベルと鉄原子の 2 p コアレベルに対して図示した (図 2b)。C1s スペクトルは反応時間の増加に伴って、GO シートのスペクトルから有機金属錯体のスペクトルへと徐々に変化する。XPS 信号は表面の数原子層からの応答に対応するため、シフトは分子数の増加に対応した結果である。反応前の粉末の Fe2p スペクトルでは、有機金属錯体分子に含まれる Fe イオンが 2 価であることに対応したピークが観測された。表面化学反応の開始と共にピーク位置がシフトする。Fe イオンの価数が 3 価に変化したためである。これは分子とシート間での電荷移動によるものである。3 価の場合、有機金属錯体分子の結晶場で作られたエネルギー準位への占有で不対電子が生じ、各分子が独立したスピンを持つ。

この分子スピンの磁性がナノクラスター表面配列により変化する傾向を調べた。化学装飾した AFc-GO シートの磁化曲線には、ナノクラスターの平均間隔 ($\langle d \rangle$) の減少に伴って、ヒステリシスが現れる (図 3 a)。保磁力は平均距離の増加に伴って減少する (図 3 b)。

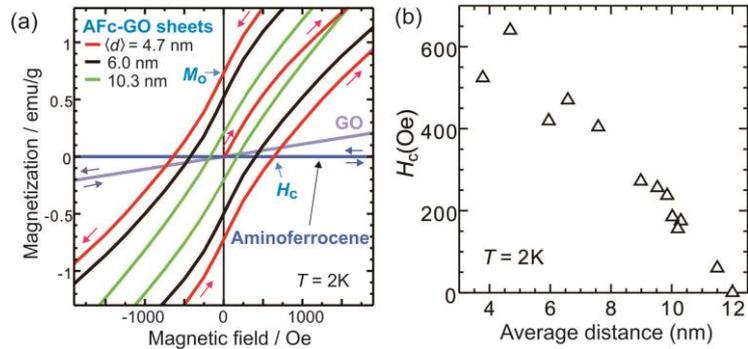


図 3 (a)平均間隔($\langle d \rangle$)の異なるシートと酸化グラフェン膜、アミノフェロセン粉末の磁化曲線。(b) $\langle d \rangle$ と保磁力 H_c

平均距離 ($\langle d \rangle$) を変えた試料の動的磁化率を調べた (図 4)。平均間隔の減少に伴い、低温域で温度と磁氣的秩序の競合により現れたピーク位置が低温側にシフトする現象を見つけた (図 4 a)。スピン相関に対応する透磁率の虚部 $\chi''(\omega)$ は距離 ($\langle d \rangle$) の増加に伴い小さくなり、ほぼ独立したナノクラスター ($\langle d \rangle \geq 24$ nm) ではスピン相関が消失する (図 4 b)。磁化率は周波数に応じたピークシフトを示し、スピングラスに似た挙動を示す。これらの現象は、酸化グラフェン表面でナノクラスター間に強磁性的な相互作用が働き、距離の増加 ($\langle d \rangle$) と共に相互作用が減少するためだと解釈できる。

表面化学反応を用いて自己組織的にナノシート表面に分子スピンのナノ構造体を作る手法と、分子スピンの幾何的な配置に応じた 2 次元磁性の研究は、新しい系に対する実験報告であり、化学、物理、材料科学、理論の分野で大きな進展を遂げることが期待できる。

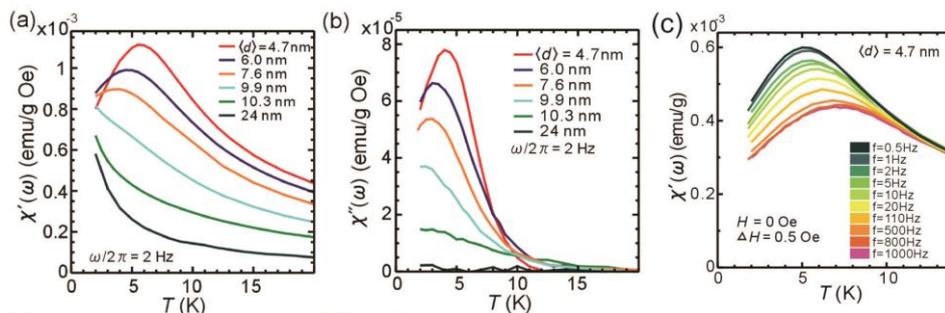


図 4 平均間隔($\langle d \rangle$)の異なるシートの動的磁化率の(a)実部 $\chi'(\omega)$ と(b)虚部成分 $\chi''(\omega)$ の温度変化。シート($\langle d \rangle = 4.7$ nm)の $\chi'(\omega)$ の周波数に依存したピークシフト

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Makoto Sakurai, Kewei Liu, Masakazu Aono.	4. 巻 125
2. 論文標題 Reversible manipulation of lattice defects in single-crystal SnO ₂ microrod by applying mechanical stress and voltage	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 082512-1, 7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5053837	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Makoto Sakurai	4. 巻 78
2. 論文標題 Photon Emission from the Scanning Tunneling Microscope	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Compendium of Surface and Interface Analysis	6. 最初と最後の頁 477, 485
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/978-981-10-6156-1_78	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 櫻井亮、P. Koley、青野正和
2. 発表標題 有機金属錯体ナノクラスターの分子磁性
3. 学会等名 日本物理学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 櫻井亮、P. Koley、青野正和
2. 発表標題 表面分子スピン複雑系のダイナミクス
3. 学会等名 日本物理学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 櫻井亮、P.Koley、青野正和
2. 発表標題 弱く相互作用する分子スピンの表面幾何配置に依存した磁性
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2019年～2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 Makoto Sakurai	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 9
3. 書名 Compendium of Surface and Interface Analysis	

1. 著者名 表面科学会編	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 1000
3. 書名 "Compendium of Surface and Interface Analysis" の "Photon emission from the scanning tunneling microscope"	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----