

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 1日現在

機関番号：17102
 研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2009～2011
 課題番号：21550135
 研究課題名（和文） 強磁場特殊環境とスピン化学を活用した新規機能性ナノ材料の開発
 研究課題名（英文） Development of New Functional Nano-materials using Strong Magnetic Environments and Spin Chemistry
 研究代表者
 米村 弘明（YONEMURA HIROAKI）
 九州大学・大学院工学研究院・准教授
 研究者番号：40220769

研究成果の概要（和文）：超伝導磁石を用いた強磁場（>10 T）は通常の磁場（<1 T）では効果が期待できない弱磁性（反磁性）物質である有機分子や無機化合物に対して影響を与えることができる。そこで、新しい特性を持つナノ構造を強磁場によって構成することで高機能材料の創製を図った。また、光誘起電子移動反応や光電気化学反応に対する磁場効果を研究することは反応機構を調べる有益な手段になるとともに磁場効果を活用した分子素子の開発につながると期待される。そこで、ドナー-アクセプター系のこれらの磁場効果について研究を行った。

研究成果の概要（英文）：Applying strong magnetic fields (>10 T) due to superconducting magnet to materials induces huge magnetic field effects (MFEs), in comparison with applying magnetic fields (~ 1 T) due to electromagnet. We attempt to create highly functional nano-materials, since the nanostructures possessing new physical or chemical properties are constructed by strong magnetic fields. Studying MFEs on photoinduced electron transfer reactions in solutions and photoelectrochemical reactions in photosensitive electrodes is expected to provide useful insights into the complicated reaction mechanisms and thereby to promote research on the application of MFEs in molecular devices. We also examine the MFEs on photoinduced electron transfer reactions and photoelectrochemical reactions using donor-acceptor systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：スピン化学、ナノ材料、金ナノロッド、プラズモン、ナノワイヤー、磁場効果、光誘起電子移動反応、光電気化学反応、磁場配向

1. 研究開始当初の背景

2 1世紀の科学技術は「ナノテクノロジー」の分野を中心として発展すると考えられ、

日米欧を中心に熾烈な技術開発競争が繰り広げられていた。ナノ材料はバルクと異なる特性を持つことから、将来の情報化社会を支え

る新しい特性を有する材料に成り得る事が期待されていた。

電場と異なり、磁場はナノ構造からマイクロ構造を経てマクロ構造まで、外部から印加することで、一様に物質に対して影響を与えることができる。さらに、強磁場では、1 T程度が上限である電磁石の磁場より、磁場が及ぼす効果は飛躍的に増大する。例えば、弱磁性（反磁性）物質に対して重力に拮抗する磁気力を及ぼすこと（磁気浮上および微小（無）重力場等）や、室温の熱エネルギーに匹敵する磁気エネルギーを生み出して、磁気トルクを及ぼす事で磁場の向きに配向させたり、磁気力を作用させる事で物質に外部から力を加えることができる。特に、ナノ領域の構造体（ナノ構造体）に対して強磁場が効果的に影響を与える事が期待できる。（磁気科学、アイビシー、監修北澤宏一（2002）：Magnetism-Science, Kodansha-Springer, Ed. M. Yamauchi, Y. Tanimoto (2006)）

また、電子が持つ電荷の特性に加えてスピンも活用して、デバイスへと応用する学術分野領域が「スピントロニクス」である。磁場を印加すると物質の電気抵抗率 ρ が変化する現象を磁気抵抗効果といい、一般の物質では変化率 $\Delta \rho / \rho$ は数%であるが、巨大磁気抵抗（Giant Magnetic Resistance: GMR）効果では、 $\Delta \rho / \rho$ が数十%になることが知られている。室温でのGMR効果の発見で、フランスのフェールとドイツのグリュンベルクが2007年のノーベル物理学賞の栄誉に輝いた。1994年に室温でのトンネル磁気抵抗（Tunnel Magnetic Resistance: TMR）効果が報告され、MRAM（Magnetoresistive Random Access Memory）の試作品が発表された。しかしながら、スピントロニクスが研究されている対象材料はほとんどが金属や半導体で、有機・無機（金属・半導体）ハイブリット材料や有機材料の研究はほとんど無いのが現状であった。

上記の研究背景を踏まえ、本研究の立案に至った。

2. 研究の目的

通常の磁場（ <1 T）では効果が期待できない弱磁性（反磁性）物質である有機分子や無機化合物に対して、超伝導磁石を用いた強磁場（ ≥ 10 T）が生み出す特殊環境場を活用して、新しいナノ集合体間の相互作用を利用して、導電性ポリマーなどの有機分子から成る自己組織体の新しいナノ構造を構築する。また、ナノ構造におけるスピンを活用する事で、光誘起電荷分離におけるスピン化学を利用した有機スピントロニクスの創製を目指した。

3. 研究の方法

(1) ナノ構造に及ぼす強磁場印加プロセスの効果

超伝導マグネットを用いて、ポリチオフェンから成るナノワイヤーやドナー（フェノチアジン）-アクセプター（ C_{60} ）連結化合物から成るナノクラスターや金ナノロッドを基板に固定する際に、強磁場印加プロセスを行い、基板の偏光吸収（消失）スペクトルやSEM及びTEM像を測定することによって検討した。

(2) 光誘起電子移動反応に対する磁場効果

ドナー（ポルフィリン、フェノチアジン）-アクセプター（ C_{60} 、ピオローゲン）連結化合物を合成し、パルスレーザーを用いて過渡吸収スペクトルを測定し、光誘起電子移動反応によって生成するピラジカルに帰属される過渡種を観測した。そして、その過渡種の時間変化（減衰過程）に及ぼす外部磁場印加の効果を経験的な温度で観測した。

(3) 光電気化学反応に対する磁場効果

ドナー（ポルフィリン）-アクセプター（ C_{60} 、ピオローゲン）連結化合物を用いた光電気化学反応に対する磁場効果を、3極セルを用いて検討した。

4. 研究成果

(1) ナノ構造に及ぼす強磁場印加プロセスの効果

①ポリチオフェンナノワイヤーの磁場配向

ポリチオフェンの1次元ナノワイヤーの磁場配向について試みた。AFM測定より、無磁場ではナノワイヤーのランダム配向が観測された。一方、強磁場を印加すると外部磁場とほぼ垂直方向に配向しているナノワイヤーがAFM像において多く観測された。基板の偏光吸収スペクトルにおいて、強磁場を印加した場合（10T; 0 T²/m, 垂直）では、ポリマー主鎖の吸収度が磁場と平行偏光を用いた場合の方が垂直偏光を用いた場合よりも大きくなった。これらの結果より、ポリチオフェンから成るナノワイヤーの磁場配向を達成した。

②金ナノロッドの磁場組織化および磁場配向

アスペクト比（AR）の異なる3種類の金ナノロッド（AuNR）の磁場配向についてAuNRの長軸と短軸に由来する表面プラズモン（SP）によって評価した。ARの大きなAuNR（AR=5.0, 8.3）では強磁場印加するとAuNRの吸収スペクトルが大きく変化した。無磁場の場合と比較すると、AuNRの短軸由来のピーク強度の増加・ピーク波長のレッドシフトとAuNRの長軸由来のピーク波長の大きなブルーシフトした事からAuNRはside-to-side集合体を形成している事が示唆された。次に、

AuNR のガラス基板の偏光吸収スペクトルを測定した。長軸由来の SP 吸収帯では磁場に対して平行な偏光を用いた場合の方が大きく、逆に短軸由来のピーク波長では垂直な偏光を用いた場合の方が大きくなった。この結果から基板上で AuNR の長軸は磁場に対して平行に配向していることがわかった。磁場配向の大きさは AR の大きな AuNR の方が大きく、AR の小さな AuNR (AR=2.5) では磁場配向は観測されなかった。

以上の様に、AuNR の組織体形成と配向を強磁場印加プロセスによって制御することができた。

③フェノチアジン-C₆₀ 連結化合物のナノクラスターの形態、電気化学、光電気化学特性に及ぼす強磁場印加プロセスの効果

フェノチアジン-C₆₀ 連結化合物のナノクラスターを ITO 電極に修飾する際に強磁場印加プロセスを行い、修飾電極における形態・電気化学・光電気化学に及ぼす磁場印加プロセスの影響について検討した。無磁場では小さなナノ粒子 (約 20 nm)、3つの磁場環境では、大きなナノ粒子 (約 60 nm) が微小重力場 (5.6 T; -940 T²/m) で、ファイバー状ナノ構造が通常重力場 (15 T; 0 T²/m)、ロッド状ナノ構造が過重力場 (9.8 T; +1070T²/m) で観測された。この様に、無磁場の場合に比較して、形態の異なるナノ構造が観測された。また、修飾 ITO 電極の電気化学および光電流測定を行うと、強磁場印加プロセスによって結果が変化した。

(2) 光誘起電子移動反応に対する磁場効果

①フェノチアジン-C₆₀ 連結化合物の光誘起電子移動反応に対する磁場効果

様々なスペーサーを持つフェノチアジン-C₆₀ 連結化合物のベンゾニトリル溶液中の過渡吸スペクトル測定を行うと磁場効果が観測できた。減衰速度定数は一旦減少し、高磁場で徐々に増加するという磁場効果の逆転現象が観測された。この磁場効果に及ぼすスペーサーの効果は時間分解 ESR の結果を含めると電子交換による g 値の揺らぎによるスピン緩和機構によって説明できた。

②ルテニウムポルフィリン-C₆₀ 軸配位錯体の光誘起電子移動反応に対する磁場効果

ルテニウムポルフィリン錯体の軸配位子としてピリジン基を持つ C₆₀ を配位させた D-A 連結軸配位錯体を用いて磁場効果測定を行った。過渡吸収スペクトルより o-ジクロロベンゼン溶媒中で光誘起電子移動反応によってピラジカルが生成すること確認した。そしてピラジカルの減衰速度に対する磁場効果を検討し、前駆体が一重項であるピラジカルに対する磁場効果の観測に成功した。

③イオン液体中の亜鉛ポルフィリン (ZnP) - ビオローゲン (V) 連結化合物の光誘起電子移動反応に対する磁場効果

イオン液体として 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate ([BMIM] [BF₄]) を用いた。吸収スペクトルより、イオン液体中では基底状態での ZnP と V の間に電子的相互作用はないことがわかった。イオン液体中の電気化学測定より、ZnP の励起 1 重項 (³ZnP*) および励起 3 重項 (³ZnP*) から V への電子移動反応が熱力学的に可能であることがわかった。¹ZnP* からの電子移動反応に及ぼすメチレン鎖長依存性は測定温度範囲 (283-343 K) でメチレン鎖長が長くなるにつれて抑制された。一方、³ZnP* から V へ電子移動反応で生成する 3 重項ピラジカルの再結合速度は、温度領域でメチレン鎖長依存性が異なった。低温領域 (283-293 K) では、上記の ¹ZnP* からの反応の場合と同様に、メチレン鎖長が長くなるにつれて抑制された。しかし、再結合速度は 303K ではメチレン鎖長に関係なく同じ値を示し、さらに高温領域 (283-313 K) では逆にメチレン鎖長が長くなるにつれて促進された。この様に、イオン液体は温度によって電子移動反応のメチレン鎖長依存性を変化できる興味深い反応場を提供できることがわかった。さらに、磁場効果においても特徴的な温度依存性を示すこともわかった。

(3) 亜鉛ポルフィリン (ZnP) - ビオローゲン (V) を用いた光電気化学反応に対する磁場効果

ZnP-V 連結化合物を Langmuir-Blodgett 法を用いて ITO 電極に一層積層して修飾電極を作製した。この修飾電極の光電流に対する磁場効果を検討した。光電流が増加する磁場効果を観測するとともに、この磁場効果の大きさが電極電位によって制御できることを見出した。

次に、イオン液体中での ZnP -V 連結化合物の光電気化学反応に対する磁場効果を検討した。磁場を印加すると光電流が増加する磁場効果が観測できた。イオン液体を用いることで最大で約 90% も光電流を増加できる大きな磁場効果を観測できた。これらの結果はスピン化学を利用したイオン液体のミクロ物性の解明と、有機スピントロニクスへの応用につながると考えられる。

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 13 件)

① Hiroaki Yonemura, Koichi Yuno, Yuuichi

- Yamamoto, Sunao Yamada, Orientation of nanowires consisting of poly(3-hexyl thiophene) using strong magnetic field, Yoshihisa Fujiwara, Yoshifumi Tanimoto, 査読有、Synth. Met.、 Vol.159、2009、pp.955-960.
- ② Hiroaki Yonemura、 Junichi Suyama、 Taichi Arakawa、 Sunao Yamada、 Organization of Gold Nanorods on a Substrate using a Strong Magnetic Field、 査読有、 Thin Solid Films、 Vol.518、 2009、 pp.799-804.
- ③ Hiroaki Yonemura、Yuya Wakita、 Tetsuya Yamashita、 Sunao Yamada、 Effects of Magnetic Processing on Morphological, Electrochemical, and Photoelectro-chemical Properties of Electrodes Modified with Nanoclusters of a Phenothiazine-C₆₀ Linked Compound、 査読有、 Thin Solid Films、 Vol.518、 2009、 pp.668-673
- ④ Hiroaki Yonemura、Yuya Wakita、 Shinya Moribe、 Sunao Yamada、 Yoshihisa Fujiwara、 Yoshifumi Tanimoto、 Effects of Magnetic Processing on Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of Electrodes Modified with Nanoclusters of a Phenothiazine-C₆₀ Linked Compound、 査読有、 J. Phys.: Conf. Ser.、 Vol.156、 2009、 012026 (pp.1-10)
- ⑤ Shinya Moribe、 Hiroaki Yonemura、 Yuya Wakita、 Tetsuya Yamashita、 T. Yamashita、 Sunao Yamada、 Reverse Phenomena of Magnetic field effects and Time-Resolved EPR Spectra in the Photogenerated Biradical from Intramolecular Electron-Transfer in a Phenothiazine-C₆₀ Linked Compound with a Semi-Rigid Spacer、 査読有、 Mol. Phys.、 Vol.108、2010、 pp.1929-1940
- ⑥ Hiroaki Yonemura、 Yuki Motoda、 Sunao Yamada、 Magnetic Field Effects on the Photoinduced Electron-Transfer Reactions in a Ruthenium Porphyrin-C60 Ligand Complex、 査読有、 Appl. Magn. Reson.、 Vol.38、2010、 pp.217-235 (2010)
- ⑦ Hiroaki Yonemura、 Koichi Yuno、 Sunao Yamada、 Orientation of Nanowires consisting of Poly(3-butylthiophene) using Strong Magnetic Field、 査読有、 Jpn. J. Appl. Phys.、 Vol.49、2010、 01AE06 (pp.1-6)
- ⑧ Hiroaki Yonemura、 Hironobu Tahara、 Kei Ohishi、 Shusaku Iida、 Sunao Yamada、 Dependence on Electrode Potential of the Magnetic Field Effect on Photoelectrochemical Reactions of Electrodes Modified with Porphyrin-Viologen Linked Compounds、 査読有、 Jpn. J. Appl. Phys.、 Vol.49、2010、 01AD04 (pp.1-7)
- ⑨ Hironobu Tahara、 Hiroaki Yonemura、 Satoko Harada、 Sunao Yamada、 Magnetic Field Effects on Photoelectrochemical Reactions of Porphyrin-Viologen Linked Compounds in an Ionic Liquid、 査読有、 Jpn. J. Appl. Phys.、 Vol.50、2011、 081605 (pp.1-6)
- ⑩ Hiroaki Yonemura、 Natsuko Sakai、 Junichi Suyama、 Sunao Yamada、 Orientation and Organization of Gold Nanorods on a Substrate using a Strong Magnetic Field: Effect of Aspect Ratio、 査読有、 J. Photochem. Photobiol. A: Chem.、 Vol.220、 2011、 pp.179-187
- ⑪ Hiroaki Yonemura、 Koichi Yuno、 Masayuki Takata、 Sunao Yamada、 Photoelectro-chemical Reactions of Electrodes Modified with Poly(3-hexylthiophene) Nanowires、 査読有、 Mol. Cryst. Liq. Cryst.、 Vol.538、 2011、 pp.171-174 (2011).
- ⑫ Hironobu Tahara、 Hiroaki Yonemura、 Satoko Harada、 Sunao Yamada、 Magnetic Field Effects on Photoelectrochemical Reactions of a Porphyrin-Viologen Linked Compound in an Ionic Liquid、 査読有、 Mol. Cryst. Liq. Cryst.、 Vol.539、 2011、 pp.1121-124
- ⑬ Hironobu Tahara、 Hiroaki Yonemura、 Satoko Harada、 Akio Nakashima、 Sunao Yamada、 Photoinduced electron-transfer reactions and magnetic field effects on the decay rates of a photogenerated biradical from zinc porphyrin-viologen linked compounds in an ionic liquid、 査読有、 Chem. Phys. Lett.、 Vol.524、 2012、 pp.42-48
- [学会発表] (計 10 件)
- ① Hiroaki Yonemura、 Magnetic Field Effects on Photoinduced Electron-Transfer Reactions in Porphyrin-C₆₀ Linked Systems、 The Spin Chemistry Meeting 2009、 August 9-14、 2009、 August 9-14、 2009
- ② Hiroaki Yonemura、 Organization and Orientation of Gold Nanorods on a Substrate using a Strong Magnetic Field、 3rd International Conference on Magneto Science、 October 26-29、 2009、 Nijmegen、 The Netherlands
- ③ Hiroaki Yonemura、 Effects of Magnetic

Processing on Organization and Orientation of Gold Nanorods on Substrates、The 4th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (MAP4)、May 12, 2010, Atlanta, U.S.A.

- ④ Hiroaki Yonemura、Effects of magnetic processing on photoproperties due to organization and orientation of gold nanorods、2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2010)、December 18, 2010、Honolulu, U.S.A.
- ⑤ 米村 弘明、近赤外領域の光特性を制御できる金ナノロッド基板の作製方法、第6回九州大学未来化学創造センターシンポジウム、平成23年5月20日、九州大学(福岡)
- ⑥ 米村 弘明、磁場印加プロセスによって作製した金ナノロッド基板の光特性：アスペクト比の効果、2011年 光化学討論会、平成23年8月7日、宮崎市民プラザ(宮崎)
- ⑦ 米村 弘明、イオン液体における亜鉛ポルフィリン-ビオローゲン連結化合物の光電気化学反応に対する磁場効果：メチレン鎖長の効果、第6回日本磁気科学学会年会、平成23年9月26日、東京大学(東京)
- ⑧ Hiroaki Yonemura、Orientation and organization of gold nanorods on a substrate using magnetic processing、The 4th International Conference on Magneto Science 2011、2011.10.11、Shanghai, China
- ⑨ 米村 弘明、イオン液体中におけるフェノチアジン-ビオローゲン連結化合物の光生成ピラジカルの減衰速度に対する磁場効果：光生成ピラジカルとイオン液体の相互作用、第50回電子スピンサイエンス学会年会、平成23年11月16日、仙台国際センター(宮城)
- ⑩ Hiroaki Yonemura、Effects of Magnetic Processing on Photoproperties due to Organization and Orientation of Gold Nanorods on a Substrate、理研メタマテリアルシンポジウム 2011、平成24年1月27日、理化学研究所(埼玉)

[図書] (計2件)

- ① Hiroaki Yonemura、Construction of Nanostructures by Use of Magnetic Fields and Spin Chemistry in Solid-Liquid Interfaces、Molecular Nano Dynamics, Wiley-VCH, Vol. 1, 259-278 (2009)

- ② 米村弘明、強磁場とスピン化学を活用した共役ポリマーの超階層構造の構築と光機能特性の磁場制御、赤木和夫監修、次世代共役ポリマーの超階層制御と革新機能、シーエムシー出版、315-321 (2009)

[産業財産権]

○出願状況(計2件)

名称：金ナノロッドの配向方法ないし配向固定化方法とその基板等
発明者：米村弘明、山田淳、陶山順一
権利者：九州大学、大日本塗料(株)、三菱マテリアル(株)
種類：特許
番号：特願2009-141273
出願年月日：21年6月12日
国内外の別：国内

名称：金ナノロッドの配向制御方法とその基板等
発明者：米村弘明、山田淳、坂井奈津子
権利者：九州大学、大日本塗料(株)、三菱マテリアル(株)
種類：特許
番号：特願2010-149362
取得年月日：22年6月30日
国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米村 弘明 (HIROAKI YONEMURA)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40220769

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし