

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651142

研究課題名(和文)光学活性カーボンナノチューブと有機分子を用いたナノ磁性素子の創成

研究課題名(英文)Creation of nano magnetic devices using chiral carbon nanotubes and organic molecules

研究代表者

小川 琢治(Ogawa, Takuji)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80169185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)は、筒状の炭素原子が化合物であるが、その巻き方に左巻と右巻が存在する。一般的にCNTは電気を通しやすいので、左巻と右巻のCNTに電気を流すと小さな電磁石のようにならないかと考えた。そのままでは発生する磁場が小さく検知困難であろうから、表面に磁性分子を結合してその影響を見ようとした。磁性分子としては、テルビウムを含む有機分子を用いた。

そのための基礎的な研究として、各種テルビウムポルフィリンのグラファイト上での自己組織ナノ検討を走査トンネル顕微鏡を用いて行った。テルビウムポルフィリンの、プロトン体、アニオン体、ラジカル体を作り分けて、その自己組織化構造を決定した。

研究成果の概要(英文)：Carbon nanotubes (CNTs) are cylindrical compounds made from carbon atoms, which have left- and right-handed structures. Since the CNTs are electrically conductive, we have an idea that they can possibly work as tiny electrical magnets. Because detection of the small magnetic field will be difficult directly, we considered to use magnetic molecules to attach on the surface of CNTs and to observe the effects of them.

As the basis for the aim, we studied self-assembled structure of single molecular magnetic molecules (terbium porphyrin double decker complexes) on the surface of carbon materials (HOPG) by using scanning tunneling microscope (STM). We prepared protonated, anion, and radical form of the terbium porphyrin double decker complexes and determined their supra molecular structures on HOPG.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ化学

キーワード：カーボンナノチューブ 単分子磁石 テルビウム

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブの構造は、元となるグラフェンシート中のベンゼン環がどこのベンゼン環と縮環するかの指数(n,m)で表され、その指数により物性が決まることが知られている。例えば、(6,6)カーボンナノチューブはエッジの構造がアームチェア型になり金属的な電子構造を持つが、(11,0)カーボンナノチューブはエッジの構造がジグザグになり半導体的な電子構造をもつ。(8,3)カーボンナノチューブは、半導体的な電子構造を持つが、キラルな構造と呼ばれており、2種類の光学異性体の混合物になっている。これまでカーボンナノチューブの「キラリティ」が、(n,m)指数と混同して用いられることがあり、用語や概念に混乱があった。本申請の連携研究者である小松直樹は、キラルなポルフィリンダイマーを用いて世界で初めてカーボンナノチューブの一方のエナンチオマーを濃縮することに成功した。[J. Am. Chem. Soc., 132, 10876-10881 (2010)]そして、右巻きキラリティを持つカーボンナノチューブを P、逆を M と呼ぶことを提案している。こうしてできた真にキラルなカーボンナノチューブは非常に大きな円偏光二色性を示し、その電子状態がキラルであることを強く示唆しているが、このような強いキラリティを持つ電子状態が、どのような電気的な性質を持つのかについての研究はまだ全くない。

申請者は、これまでカーボンナノチューブと種々の有機分子を組み合わせた複合体を作成し、その軸方向の電気物性を計測し、有機分子・カーボンナノチューブ間の相互作用により様々な興味深い現象が現れることを見いだしてきた。[Adv. Mat., 18, 1411-1415 (2006); Phys. Rev. Lett., 99, 167404(4), (2007)]キラリティを持つカーボンナノチューブのベンゼン環はらせん状に配置しているため(図1)、軸方向に電流を流すと、電流が渦状に流れ磁場が発生する可能性に思い至った。そのままでは、発生する磁場が弱く検知が困難である可能性があるため、磁性を持つ有機分子を周辺に配置することで磁場の影響を増強することを考えている。

2. 研究の目的

(1) 光学活性カーボンナノチューブ自体やこれと有機分子の複合体に電流を流したときの磁性現象を明らかにする。

(2) 更に、これをナノコイルとして利用するための手法を探り、これを用いたナノレベルの磁気抵抗素子や、磁気メモリーに応用することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 既に濃縮に成功している (P), (M)-(6,5)-単層カーボンナノチューブを用いた電気特性計測

交流トラップ法などにより、(P), (M)-(6,5)-単層カーボンナノチューブを金電極に結合した素子を作成して次の実験を行う。

インピーダンススペクトロスコピーによるインダクタンスの決定

パルス磁場をかけて起電力を測定し、(P), (M)により逆転するかどうかの確認を行う。

(P), (M)-(6,5)-単層カーボンナノチューブと有機分子の複合体の作成および電気特性計測

カーボンナノチューブにポリマーを複合させるとラセン状にカーボンナノチューブに巻き付くことを既に報告している。(P), (M)-(6,5)-単層カーボンナノチューブを用いた場合のポリマーの巻き方のキラリティを AFM で決定する。

ポルフィリンポリマーに、ピリジニル基で覆った金ナノ粒子が安定に結合することを既に報告している。a で作成した、ポルフィリンポリマーが巻き付いた光学活性なカーボンナノチューブにこの金ナノ粒子を反応させると、金ナノ粒子がらせん状にカーボンナノチューブを取り巻いた複合体ができると期待できる。この複合体の金ナノ粒子はキラルな構造を作るため、電流を流すことで磁場を発生できる可能性が高いと期待できる。

また最近、ダブルデッカー型テルビウムポルフィリン錯体が、単分子磁石としての性質を持つことを見いだした。

この誘導体を、光学活性なカーボンナノチューブの周囲にヘリカルに結合させる。磁場で、単分子磁石を偏極させておくと、低温ではそのスピンの向きを維持するので、電流を流す方向により光学活性なカーボンナノチューブが発生する磁場の影響で、抵抗が異なる可能性がある。光学活性なカーボンナノチューブに流す電流が発生する磁場での書き込みができれば、ナノメートルサイズの磁気メモリーとなる。

4. 研究成果

当初期待していた、magnetic field microscopy (MFM) やインピーダンススペクトロスコピーによる計測は、大変困難で明確な成果を得るには至らなかった。

ダブルデッカー型テルビウム-フタロシアニン錯体は、比較的高温で単分子磁石性を示す分子として大きな注目を集めている。近年、これらの分子を炭素材料上に吸着した材料が報告され、次世代型メモリーの候補としての期待がますます高まっている。我々はこれまでに、フタロシアニンと同配位構造を取り、フタロシアニンに比べて化学修飾が容易なテトラフェニルポルフィリンを用いたダブルデッカー型錯体のプロトン体と脱プロトン体の作り分けに成功し、両分子のうち、よ

り対称性の高い脱プロトン体でのみ単分子磁石性が見られるという事を明らかにした。今回我々は、2種類のポルフィリンについて、ホモレピックなダブルデッカー型錯体を合成し、その単分子磁石性を調べるとともに、HOPG 上での配列の違いについて走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いて観察した。まず、オクタエチルポルフィリンのプロトン体と脱プロトン体について STM 観察を行った。いずれの分子においても配列が擬ヘキサゴナル構造を取るが、脱プロトン体ではより分子が密にパッキングして配列するという事も明らかにした。続いて、プロトン体のオクタエチルポルフィリンと、より長鎖のアルキル鎖を持ったジドデカンポルフィリンのダブルデッカー型錯体の STM 像を観察した。右図に示すように、アルキル長鎖を持つポルフィリンでは、配列がラメラ構造に変化するという結果が得られた。このような配列の違いは、グラファイト上で観察される単分子磁石性にも影響を与えると考えられる。また、超伝導干渉計 (SQUID) を用いた磁気測定から、上記2種類の置換基を持ったポルフィリンダブルデッカー型錯体においても、脱プロトン体のみ単分子磁石性を示すという事が明らかになった。

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5件)

- (1) T. Inose, D. Tanaka, H. Tanaka, O. Ivashenko, T. Nagata, Y. Ohta, S. De Feyter, N. Ishikawa, and T. Ogawa, "Switching of single-molecule magnetic properties and observation of carbon-surface supramolecular structures of Tb(III) porphyrin double-decker complexes", *Chemistry – A European Journal*, 査読有り, in press.
- (2) D. Tanaka, T. Inose, S. Shimono, H. Tanaka, T. Tamaki, A. I. A. Abd El-Mageed, A. K. F. Dyab, N. Ishikawa, and T. Ogawa, "Surface self-assembly of trans-substituted porphyrin double-decker complexes exhibiting slow magnetic relaxation", *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 査読有り, **12**, 124-128 (2014).
- (3) L. Hong, H. Tanaka and T. Ogawa, "Rectification direction inversion in a phosphododecamolybdic acid / single-walled carbon nanotube junction", *J. Mat. Chem. C*, 査読有り, **1**(6), 1137-1143 (2013).
- (4) L. Hong, H. Tanaka, and T. Ogawa, "Large Rectification Effect Achieved by a Combination of Carbon Nanotube Junction and Molecule-Carbon Nanotube Interface",

Applied Physics Express, 査読有り, **5**, 115102 (2012).

(5) T. Inose, D. Tanaka, T. Ogawa, "Computational Investigation of A Photo-Switchable Single-Molecule Magnet Based on A Porphyrin Terbium Double-Decker Complex", *Heterocycles*, 査読有り, **86**, 1549-1554 (2012).

[学会発表](計16件)

- (1) 下野颯騎, 田中大輔, 猪瀬朋子, 田中啓文, 石川直人, 小川琢治, 「アルキル鎖を導入したポルフィリン Tb ダブルデッカー型錯体の合成と系統的特性評価」, 日本化学会第94春季年会, 2014/3/28, 名古屋大学。
- (2) 炭谷宣登, TIMMERMAN Vanessa, 田中大輔, 猪瀬朋子, 田中啓文, 石川直人, 小川琢治, 「単分子電導度計測を目指したポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の合成と物性評価」, 日本化学会第94春季年会, 2014/3/28, 名古屋大学。
- (3) 猪瀬朋子, 田中大輔, 田中啓文, 石川直人, 永田央, Oleksandr Ivashenko, Steven De Feyter, 田原一邦, 戸部義人, 小川琢治, 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の界面微細構造評価」, 日本化学会第94春季年会, 2014/3/28, 名古屋大学。
- (4) 田中大輔, 猪瀬朋子, 田中啓文, 石川直人, 小川琢治, 「ポルフィリン単分子磁石の HOPG 上分子配列制御」, 第4回分子アーキテクニクス研究会, 2014/3/11, 東京大学山上会館。
- (5) Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Takuji Ogawa, "Proton-induced switching and controlling of molecular alignment on HOPG of porphyrin-based terbium(III) single molecular magnets", 2013 MRS Fall Meeting, 2013/12/1, Boston, Massachusetts, U.S.A.
- (6) Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Hirofumi Tanaka, Oleksandr Ivashenko, Toshi Nagata, Steven De Feyter, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa, "Controlling molecular alignment of double-decker single molecular magnets", ACSIN-12 & ICSPM21, 2013/11/5, Tsukuba International Congress Center.
- (7) 猪瀬朋子, 田中大輔, 田中啓文, 石川直人, 永田央, Oleksandr Ivashenko, Steven De Feyter, 小川琢治, 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の STM による HOPG 上表面構造評価」, 錯体化学会第63回討論会, 2013/11/4, 琉球大学(沖縄県)。
- (8) 田中大輔・猪瀬朋子・下野颯騎・炭谷宣登・田中啓文・石川直人・小川琢治, 「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のスイッチング特性」, 錯体化学会第63回討論会, 2013/11/4, 琉球大学(沖縄県)。
- (9) 下野颯騎・田中大輔・猪瀬朋子・田中啓文・石川直人・小川琢治, 「長鎖アルキル基を導入したポルフィリンダブルデッカー型錯体の合成と磁気特性評価」, 錯体化学会

第63回討論会、2013/11/2、琉球大学（沖縄県）

(10) 猪瀬朋子、田中大輔、田中啓文、石川直人、永田央、Oleksandr Ivashenko、Steven De Feyter、田原一邦、戸部義人、小川琢治、「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のHOPG上分子配列制御」、第74回応用物理学会秋季学術講演会、2013/9/16、同志社大学（京都府、京田辺市）

(11) 下野 颯騎、田中大輔、猪瀬 朋子、田中啓文、石川 直人、小川琢治、「新規ポルフィリン Tb ダブルデッカー型錯体の合成と磁気特性評価」、第24回基礎有機化学討論会、2013/9/5、学習院大学。

(12) 猪瀬朋子、田中大輔、田中啓文、Oleksandr Ivashenko、永田央、Steven De Feyter、石川直人、「HOPG上オクタエチルポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の単分子膜分子配列制御」、春季第60回応用物理学関係連合講演会、2013/3/29、神奈川工大。

(13) 猪瀬 朋子・田中大輔・田中啓文・Ivashenko, Oleksandr・永田 央・De Feyter, Steven・石川 直人・小川琢治、「オクタエチルポルフィリン-テルビウムダブルデッカー型単分子磁石の磁性評価とSTMによる自己集合単分子膜の構造観察」、日本化学会年会、2013/3/22、立命館大学。

(14) 猪瀬朋子、田中大輔、太田雄介、田中啓文、阪上祥平、Oleksandr Ivashenko、Steven De Feyter、石川直人、小川琢治、「ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石の磁性スイッチングと表面構造観察」、錯体化学会第62回討論会、2012/9/22、富山大学五福キャンパス(富山市)。

(15) Tomoko Inose, Daisuke Tanaka, Hirofumi Tanaka, Naoto Ishikawa, Takuji Ogawa, "Proton-induced switching of TbIII-tetraphenylporphyrin double-decker single molecule magnet", AsiaNano 2012, 2012/9/9, Crowne Plaza Lijiang Ancient Town, China.

(16) 猪瀬朋子、田中大輔、太田雄介、阪上祥平、田中啓文、Oleksandr Ivashenko、Steven De Feyter、石川直人、小川琢治、「HOPG上ポルフィリンダブルデッカー型単分子磁石のSTM観察」、ナノ学会、2012/6/14、大阪大学（大阪府、豊中市）

〔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：
出願年月日：

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

小川琢治 (OGAWA Takuji)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：80169185

(2) 連携研究者

田中大輔 (TANAKA Daisuke)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：60589399

(3) 連携研究者

小松 直樹 (KOMATSU Naoki)
滋賀医科大学・医学部・准教授
研究者番号：30253008