

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410084

研究課題名(和文) 動的自己活性化1次元分子集合体ナノマテリアルの開発と機能特性評価

研究課題名(英文) Preparation and properties of one dimensional nano materilas

研究代表者

帯刀 陽子 (TATEWAKI, Yoko)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：30435763

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本提案では、集合状態で導電性を有する有機導体を用いた分子性電磁ナノコイルの開発を目指す。高導電性を示すことで知られている様々な有機導電性分子の両末端に、かさ高いキラル分子と水素結合部位を付与することで新規分子性導体を合成した。これらの誘導体を自己組織化させることで1次元ナノコイルを作製した。作製したナノコイル1本の電気伝導度を、PCI-AFMを用いて評価した。ナノコイルは電磁コイルとして機能することから、微小磁場発生の有無についてもMicro-SQUIDを用いて評価する。分子性電磁コイルは、磁場存在下で電流が発生することから、ナノシステムにおけるパワーソースになると期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we prepared molecular nano coils composed of organic conductors. We synthesized new organic conducting materials with chiral units and hydrogen bonding units, and got one dimensional nano molecular coils after self organization. Next, we measured conductivities of nano coils with PCI-AFM. Molecular nano coils will be a power source of new nano systems because nano coils show electromagnetic properties.

研究分野：物性化学

キーワード：ナノコイル ナノテクノロジー 電磁コイル

1. 研究開始当初の背景

1次元構造を有するナノマテリアルは、分子エレクトロニクス実現のための基本的なパーツとしてその開発に大きな関心が寄せられ、デバイス応用に向けての研究が国内外で活発に行われている。その代表例として、カーボンナノチューブからなるコンピューター(*Nature*, **501**, 495, 2013)や半導体ナノワイヤ電気回路(*Nat. Mater.*, **11**, 986, 2012)が挙げられ、現在様々なナノデバイスのプロトタイプが試作されるに至っている。一方、伝導性の観点から、分子性導体は半導体から金属・超伝導に至る多彩な伝導物性を示すことが知られており、このような特異な物性を生かしつつ、エレクトロニクス等への応用を可能にするために、分子性導体の1次元組織体への材料化、更にはデバイス化が強く望まれている。また、構造有機の分野において、光学活性部位を導入することで分子間相互作用内にねじれが生じ、螺旋状組織体へと組織化することは既に知られている。「光と螺旋」と「分子認識と螺旋」の相関については多くの報告例があるが、「螺旋形態の制御による電子・磁気機能の制御」については研究例が少ない。これは、精密な自己組織化制御が可能な導電性材料の分子デザインが提案されていないためと考えられる。

2. 研究の目的

近年、ナノテクノロジー・材料分野は、最重要な研究推進分野と位置づけられている。特異な機能を発現する原子・分子操作および構造の階層化は、ナノテクノロジーにおけるボトムアップアプローチとして有用であることから、分子エレクトロニクスデバイスの開発を可能にする。本提案では、集合状態で導電性を有する有機導体を用いた分子性電磁ナノコイルの開発を目指す。申請者がこれまでの研究で得た「高導電性分子の設計・合成法」、「1次元ナノ組織体作製法」及び「ナノ物性評価法」を発展させることで(*Chem.*

Asian. J., 2009, 4, 1474)、動的自己活性化分子性電磁ナノコイルの創製に挑戦する。

研究を以下2項に大別し、それぞれの研究計画について述べる。

①新規有機導電性分子の合成と分子性電磁ナノコイルの構築

高導電性を示すことで知られている様々な有機導電性分子の両末端に、「かさ高いキラル分子」と「水素結合部位」を付与することで新規分子性導体を合成する。これらの誘導体を自己組織化させることで1次元ナノワイヤを作製し、UV光などの外場を与えることで、直線状のナノワイヤから螺旋状のナノコイルへと構造を可逆的に変化させる。

②分子性電磁ナノコイルの電気・磁気物性評価

具体的なナノシステムの作製を視野に入れた時、コイル1本の電気・磁気物性を明らかにする必要がある。①で作製したナノコイル1本の電気伝導度を、PCI-AFM(Point Contact current Imaging-AFM)を用いて評価する。ナノコイルは電磁コイルとして機能することから、微小磁場発生の有無についても Micro-SQUIDを用いて評価する。

分子性電磁コイルの動的変化による飛躍的な機能変化を利用し、新規エレクトロニクスナノデバイスを作成する。有機導電性分子が自己組織化することでコイルを形成し、更に磁場存在下で電流が発生することから、ナノシステムにおけるパワーソースになると期待できる。

3. 研究の方法

(1)新規有機導電性分子の合成と分子性電磁ナノコイルの構築

①両親媒性の分子性導体としてこれまでに、膜状態で金属性を示すことが確認されている BEDO-TTF、BEDO-TTF、 $[M(dmit)_2]$ ($M=Ni, Au$)のような分子に、下記4つの特性を付与した分子を合成することで、分子性ナノコイルの創製を目指す。

②構造制御の観点から、磁場を与えることで電気を流す「電磁気コイル」を作製する。

③具体的には、以下、分子性導体部位、キラル鎖部位、水素結合部位、外部応答部位を有する分子を合成する。

④「水素結合部位」と「キラル側鎖部位」は違った結合力でスタックすると考えられる。そのため、分子配列にゆがみが生じ、コイル構造を形成する。

⑤この分子設計における重要なポイントは、「内側と外側の結合力を変化させることで螺旋構造を作製する」、「幅が1分子のみの配列で形成する単分子性ナノコイルが作製できる」点である。

(2)分子性電磁ナノコイルの電気・磁気物性評価

①導電性 AFM を用いて、分子性ナノコイルの電気物性評価を行なう。

②具体的には、微小電極基板上にナノコイルを作製し電気物性評価を行った後、導電性 AFM を用いて測定する。電気伝導度は2端子法を用いて行い、温度を変化させながら極低温まで測定し(~300 mK)、温度依存性から導電挙動の機序を探る(Proc. Natl. Acad.Sci. U.S.A. 2002, 99, 5028)。

③分子性ナノコイル1本の電気物性評価には、導電性 AFM を用いる(Adv. Mater., 2006, 18, 1411)。AFM 測定により構造を明確にしたナノコイルに導電性の AFM 探針を接触させ、電気伝導度の測定を行う。基板表面の吸着水の影響を防ぐために、真空下での測定についての検討を行い、室温から液体窒素までの領域で測定を試みる。螺旋構造の始点には金電極を蒸着し、終点部分に探針を接触させ、電気伝導度を測定する。更に、直線構造と螺旋構造の電気伝導度を比較し、導電性ナノワイヤの伝導度形状依存性について明らかにする。

④更なる発展として、分子性ナノコイルの磁気特性を Micro -SQUID を用いて測定する。

初めに、螺旋構造を有する組織体の磁化率を、バルクの状態で測定する。次に、Micro-SQUID 素子の「微小電流も精密に測定できる」という特性を利用して、素子上にナノコイルを作製する。電流を印加することで発生する磁場を検知し、電磁コイル機能の有無を確認する。分子性ナノコイルの累積は、Micro-SQUID 素子上にキャストすることで行う。他方からのアプローチとして、インピーダンス測定からも分子性コイルとしての性能を追求する。

4. 研究成果

TTF 分子に水素結合、キラル分子を4カ所に付与した Trcm4、クラウン部分を付与した TCRW、水素結合、キラル分子、ウレタン部位を付与した TDUT、TDU など複数の新規 TTF 誘導体を合成した。

まず、これら誘導体について、トルエン溶液に溶解して作成したキャスト膜の AFM 観察を行った。Trcm4 はらせん構造を有するナノコイル構造、TCRW、TDU はナノワイヤ構造、TDUT は薄膜構造を形成することが明らかとなった。そのため、Trcm4 について報告する。このような分子は、自己組織化により

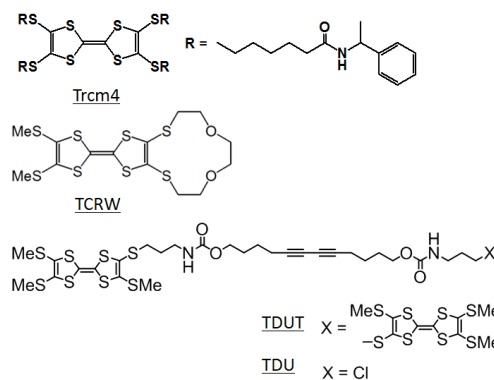


Fig. 1 TTF 誘導体 Trcm4、TCRW、TDUT、TDU の構造式

分子性ナノコイルを形成する可能性が高いことが判明している。また Trcm4 をアクセプター分子と混合することで、導電性を有するナノコイルを作成した。トルエン溶液に溶解し作成したキャスト膜について AFM 観察を

行ったところ、幅が 50 nm、長さが 20 μ m 以上のナノコイルを形成していることが明らかとなった。次に、Trem4 とアクセプター分子である TCNQ、F2TCNQ、F4TCNQ を 1:1 で混合することで電荷移動錯体を作製した。IR、UV-vis-NIR スペクトル測定から電子状態を明らかにしたところ、IR スペクトルからは 2500-3500 cm^{-1} に CT 吸収が、UV-vis-NIR スペクトルからは 700-900 nm に TCNQ のアニオンラジカルの吸収と 390 nm に TTF のカチオンラジカルの吸収が得られた。以上のことから、これらの錯体は電荷移動状態を形成していると考えられる。そこで、錯体のバルク状態での電気伝導度を測定した。試料は、金電極を蒸着したガラス基板の上にキャストすることで作成し、2 端子法を用いて測定した。錯体は室温で直線的な I-V カーブを示し、伝導率は 10^{-4} S/cm であり、活性化エネルギーは $E_a = 0.27$ eV であった。サンプルに用いた錯体の膜厚は、AFM 測定より見積もられる値を利用した。導電性 AFM を用いて測定したナノコイルの伝導率はバルクと同程度の 10^{-4} S/cm であった。これは、バルク状態のナノコイルは、細いナノコイルが絡まりあい、太い構造を形成しているため、バルクと同程度の値を示したものと考えられる。ナノコイルの磁化率については、詳細が解明できなかったため引き続き実験を遂行している。

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 4 件)

① K. Kikuchi, Y. Tatewaki, S. Okada, “Self-Assembly and Solid-State Polymerization of Butadiyne Derivatives with Amide and Trialkoxyphenyl Groups”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, 90(3), 2017, 298-305

DOI:<http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20160347>

② S. Okada, S. Nakashima, K. Kikuchi, K. Kikuchi, Y. Tatewaki, “Synthesis and properties

of polydiacetylene with unique structures”, IEICE Technical Report, 査読有, 24, 2016, 23-26

③ S. Inada, T. Araki, Y. Sato, Y. Tatewaki, S. Okada, “Substituent modification of electro-optic chromophores with 4-cyano-5-dicyanomethylene-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-one as an acceptor”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 査読有, 636(1), 2016, 24-29

④ S. Nakashima, Y. Tatewaki, S. Okada, H. Nagakura, A. Shindo, C. Mikura, K. Shiga, K. Terakawa and M. Yamada, “Polymerization of a divalent metal salt of an unsaturated carboxylic acid stimulated by ion exchange with the metal salt of fatty acids”, Polymer Journal, 査読有, 48, 2016, 855-858

DOI:10.1038/pj.2016.41

[学会発表] (計 8 件)

① M. Tadai, Y. Tatewaki, “Nano-network Structures Composed of Disk-like Materials with Metal Nanoparticles”, 3rd Japan-China Joint Meeting on The Exploring a frontier in Molecular Ferroelectric Material, Nanjing, Japan, 2016/10/11

② Y. Tatewaki, “Molecular Nanowires Composed of Conducting Materials for Scaffolds”, Japan-UK Joint Workshop (JSPS Cooperative Project), Edinburgh, UK, 2016/9/30

③ 川村駿介, 帯刀 陽子, “水素結合を有する TTF 誘導体から成るネットワーク構造”, 神奈川大学, 神奈川県横浜市, 第 65 回高分子討論会, 2016/ 9/14-16

④ 長谷川寛人, 帯刀陽子, “TTF を有するジアセチレン誘導体の合成と固相重合”, 神奈川大学 横浜キャンパス, 第 65 回高分子討論会, 神奈川県横浜市, 2016/9/14-16

⑤ 加藤智佐都, 町田亮, Maryunina Kseniya,

井上克也, 綱島亮, 帯刀陽子, 西原禎文,
“Preyssler 型ポリオキソメタレート中のイ
オン移動に由来する誘電物性”, 神戸ファッ
ションマート, 兵庫県神戸市, 第10回分子科
学討論会 2016/9/13-15

⑥只井桃, 西原禎文, 帯刀陽子, “水素結合
部位を有するディスク状分子の合成と電
気・磁気物性”, 朱鷺メッセ, 新潟県新潟市, 第
77 回応用物理学会秋季学術講演会,
2016/9/13-16

⑦K. Mizuguchi, Y. Tatewaki, and S. Okada,
"Preparation and Electrical Properties of
Nanofibers Composed of
Tetrathiafulvalene Derivatives Having
Ferrocenyl Group", KJF International
Conference on Organic Materials for
Electronics and Photonics 2016
(KJF-ICOME 2016), Fukuoka, Fukuoka
City, Japan, 2016/9/4-7

⑧S. Nakamura, Y. Tatewaki, “Synthesis
of Disk Like Materials with Ether Chains”,
2nd Japan-China Joint Meeting On The
Exploring A Frontier In Molecular
Ferroelectric Material, Nagoya Univ.,
Aichi, Nagoya city, Japan, 2016/9/1

[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]

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~tatewaki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

帯刀 陽子 (TATEWAKI Yoko)

東京農工大学・大学院工学研究院・講師
研究者番号 : 30435763

(2) 研究分担者

岡田 修司 (OKADA Shuji)

山形大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 30250848

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :

(4) 研究協力者

()