

# 自己組織化ナノチューブ における ラセン状電導挙動の実証

山本 洋平

科学技術振興機構 ERATO-SORST  
「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成  
と応用」グループリーダー

(所内対応) 中村敏和

私が分子研の存在について知ったのは今から10年ほど前、大阪大学大学院理学研究科修士課程在学時のことです。当時、分子研から赴任してこられた鈴木孝義先生（現岡山大学准教授）から研究のご指導を頂いたこともあり、分子研の人々や設備等に関するさまざまな逸話を伺うことができました。博士課程への進学時に所属研究室を変えたため、その後分子研とは疎遠になりましたが、茅コンファレンスなどの機会

に何度か訪問させて頂いたことを覚えております。学位取得後、今後の研究テーマとして超分子を用いた物性研究が面白いのではないかと考え、超分子化学の分野で目覚ましい研究成果を発表されておりました相田卓三先生（東京大学教授）の門戸を叩き、2004年4月より日本学術振興会特別研究員として新たな研究のスタートをきりました。

その当時、相田先生を総括責任者とする科学技術振興機構「ERATO相田ナノ空間プロジェクト」では、ベンゼン環13個が縮環した構造を有するヘキサベンゾコロネン（HBC）と呼ばれる分子に、親水および疎水部位を左右非対称に修飾した誘導体（図1a）が、極性溶媒中で自発的に集合化し、直径20ナノメートルのナノチューブ（図1c）を形成することがまさに発見された直後でした<sup>[1]</sup>。そこで私は、このナノチューブを用いて新たな電気・磁気物性を引き出すことができないかと考え、相田

先生や福島孝典グループリーダー（現理化学研究所 機能性ソフトマテリアル研究チームチームリーダー）と様々な可能性について議論しました。このHBC誘導体は、自己組織化過程においてHBC部位の $\pi$ スタッキングと疎水鎖のパッキングにより2分子膜テープを形成します（図1b）。そしてこのテープがラセン状に巻き上がることによりナノチューブが構築されます。すなわち、ナノチューブ一本はラセンキラリティーを有しており、壁はHBCが無限に重なり合っていてできていることとなります。したがって、ドーピングにより電荷キャリアをHBCカラム内に誘起できれば、キャリアがラセン状に流れるのではないかと考えました。そして、このことが実証できればナノメートルスケールのソレノイドや電磁誘導コイルが実現できるのではないかと思索し、研究計画を立てました。

しかしながら、それまで行ってきた錯体や金属酸化物の磁性に関する研究から分子集合体の電気特性に関する研究にテーマを大きく変更したこと、研究室内に電気物性を計測するための機器がほとんどなかったこともあり、何から手をつければよいか分からず苦心し、まずは手探りで電気測定のための装置の立ち上げを始めました。1ヶ月程を要しましたが、ようやく白金線をガラス管に通し、減圧下でヨウ素蒸気などを吹きかけることのできる簡単な電気測定システムを構築しました。その中にナノチューブの薄膜を金線で配線し、減圧下でヨウ素蒸気に晒したところ、薄膜の色が黄色から茶色に急変し、電気抵抗が7桁程度も減少しました。あまりにも急激な電気抵抗値の変化に驚き、興奮したことを今でもはっきり覚えています。

このように化学ドーピングによりHBCナノチューブは導電性を示すこと

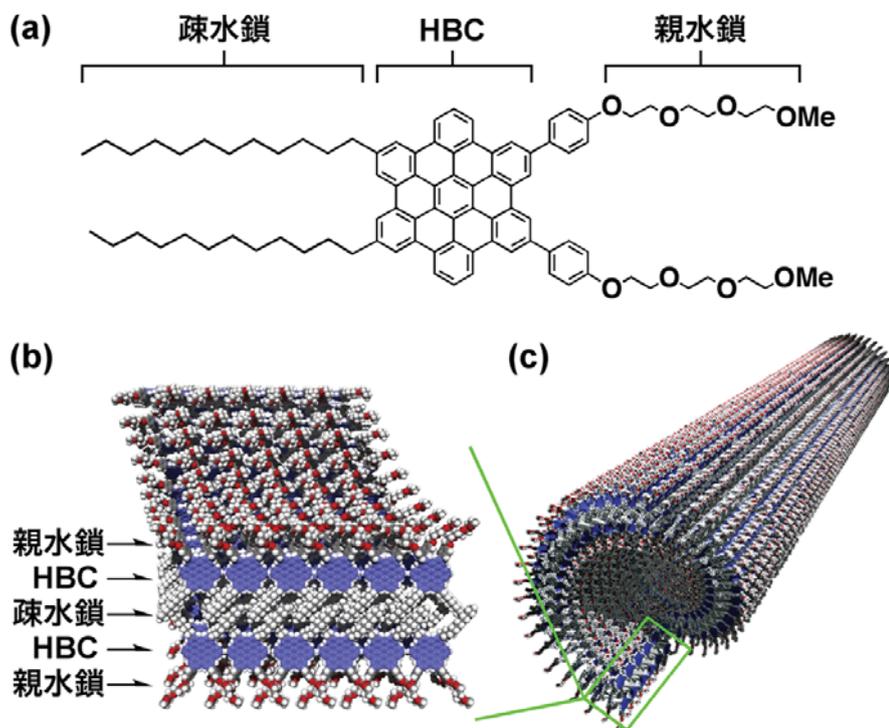


図1 (a) 両親媒性 HBC 誘導体の分子構造。  
(b) HBC 誘導体の自己組織化により形成する2分子膜の模式図。  
(c) 自己組織化ナノチューブの模式図。

が明らかとなりましたが、より詳細に伝導電子の挙動について知りたいという欲求に駆られ、大阪大学在籍時に同じ研究室で分子の導電性に関する研究を行なわれていました谷口正輝先生（現大阪大学准教授）に相談しました。そして、以前谷口先生が共同研究をされていたというご縁から、分子研の中村敏和先生を紹介していただきました。中村先生に共同研究のお願いを申し出たところ、すぐにご快諾のお返事を頂き、試料を抱えて分子研へ飛んで行きました。

まず始めに、ドーピングにより実際にキャリアが誘起されているかについて調べるために、電子スピン共鳴法（ESR）を用いて詳細な検討を行いました。HBCナノチューブはもともと ESR 不活性ですが、ヨウ素蒸気を導入すると明確でシャープな ESR シグナルが出現しました。ドーピング時間の経過とともにシグナルはブロードになり、確かに伝導キャリアに起因する電子スピンからのシグナルであることが確認できました。ドーピング開始から 18 時間経過後の ESR シグナルの積分強度からキャリア密度を見積もったところ、おおよそ 10 個の HBC に対し 1 つのキャリアが生成していることが明らかとなりました。

先に述べましたように、この HBC ナノチューブは構造要素としてラセンキラリティーを有しています。相田プロジェクトではある種の HBC 誘導体を用いることにより、自己組織化で生成するほぼすべてのナノチューブを一方巻きにできることを見出していました<sup>[2]</sup>。私はこのナノチューブが非常に長く成長することに目をつけ、その性質を利用してナノチューブが一方向に配向したマクロスコピックなファイバーを製作することに成功しました<sup>[3]</sup>。このファイバー試料を用いて ESR シグナルの角

度依存性を調べた結果、確かに g 値やピーク幅 ( $\Delta H_{pp}$ ) に角度依存性があり、ナノチューブ内では伝導電子が異方的に振る舞うことを確認しました<sup>[4]</sup>。

さらに、ヨウ素でドーピングした HBC ナノチューブのプロトン核磁気共鳴 ( $^1\text{H NMR}$ ) スペクトルの測定を中村先生に行なっていただき、ナノチューブ内を流れる伝導電子の性質についてより詳細に調べていただきました。その結果、プロトン原子核のスピン格子緩和時間の逆数 ( $1/T_1$ ) の対数が、温度の対数に対し 1/2 乗で直線的に相関していることが明らかとなりました。このことは、伝導電子はナノチューブの壁内部を 2 次元的に流れている（図 2 左）のではなく、1 次元的に流れている（図 2 右）ことを意味しており、間接的ではありますが、実験的にラセン状の電気伝導の実証に成功したといえます<sup>[4]</sup>。ごく最近、Spring-8 でのシンクロトロン放射光を用いた配向性 HBC ナノチューブ試料の X 線回折測定から、ナノチューブを形成する分子の詳細な配列構造の決定に成功し、確かに HBC 平面同士が少しずつずれながら積層してラセンを形成していることが実験的にも明らかとなりました<sup>[5]</sup>。この解析結果をふまえて考えてみても、HBC

ナノチューブ中に誘起された電荷キャリアはラセンの巻き方向に沿ってスパイラル状に伝導している可能性が極めて高いと結論づけることができます。

以上のように、本共同研究から、ナノチューブ内に生成した電荷キャリアはナノスコピックなレベルにおいてラセンを形成した HBC カラムに沿って 1 次元的に伝導するという重要な結果を得ることができました。このことは、今後このナノチューブを用いたソレノイドや電磁誘導コイルなど、電気-磁気物性の応用に向けた非常に大きな一歩であると考えています。また、本 HBC ナノチューブは、親水性側鎖の末端に様々な機能部位を付加することが可能であり、これまでに顕著な光電導性を示す同軸型ナノチューブの作製にも成功しています<sup>[6, 7]</sup>。今後、このような表面修飾 HBC ナノチューブを用いて、光起電力特性や電界効果トランジスタ特性の発現、さらには金属ナノチューブや磁性ナノチューブなど、さまざまな物性の発現にチャレンジしていきたいと考えております。その際には、中村先生を始めとする多くの共同研究者の方々の多大なお力添えを頂くことになるかと思っております。今後ともどうぞよろしくお願い申し上げます。

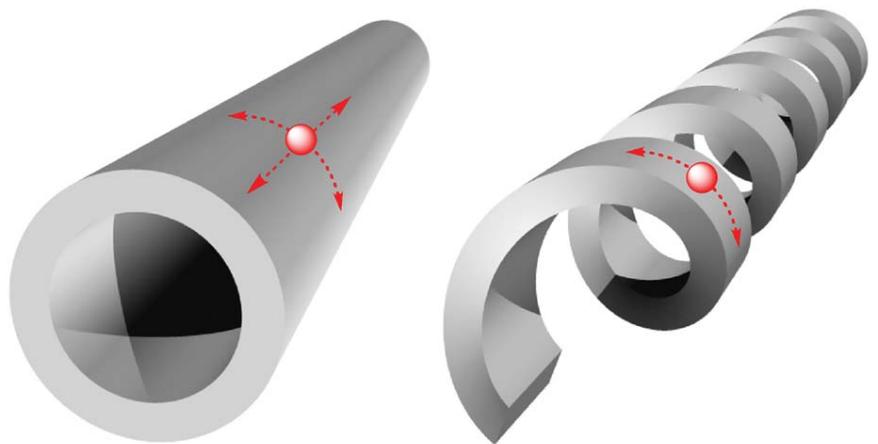


図 2 (左) 電荷キャリアがナノチューブの壁内を 2 次元的に動いている様子を示す模式図。(右) ラセン状に積層した HBC に沿って電荷キャリアが 1 次元的に動いている様子を示す模式図。今回の実験で、右のモデルがより確からしいことが示された。

参考文献

- [1] J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, *Science* **304**, 1481–1483 (2004).
- [2] W. Jin, T. Fukushima, M. Niki, A. Kosaka, N. Ishii, and T. Aida, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **102**, 10801–10806 (2005).
- [3] Y. Yamamoto, T. Fukushima, W. Jin, A. Kosaka, T. Hara, T. Nakamura, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, and T. Aida, *Adv. Mater.* **18**, 1297–1300 (2006).
- [4] T. Hara, K. Furukawa, T. Nakamura, Y. Yamamoto, A. Kosaka, W. Jin, T. Fukushima, and T. Aida, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034710 (6 pages) (2008).
- [5] W. Jin, Y. Yamamoto, T. Fukushima, N. Ishii, J. Kim, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9434–9440 (2008).
- [6] Y. Yamamoto, T. Fukushima, Y. Suna, N. Ishii, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, M. Taniguchi, T. Kawai, and T. Aida, *Science* **314**, 1761–1764 (2006).
- [7] Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, N. Ishii, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 9276–9277 (2007).



やまもと・ようへい

1975年7月 福井県に生まれる。2000年3月大阪大学大学院理学研究科修士課程修了、2003年3月大阪大学大学院理学研究科博士課程修了。日本学術振興会特別研究員を経て、2005年4月より科学技術振興機構ERATO相田ナノ空間プロジェクト研究員、2005年10月よりERATO-SORST「分子プログラミングによる電子ナノ空間の創成と応用」研究員、2008年7月より現職。研究テーマは、自己組織化ナノマテリアルの創成と物性。趣味は、3歳の娘と週末遊ぶこと。学生時代には体育会ヨット部に所属しており、全日本インカレ出場も果たしたが、研究を始めてからはほとんど海に出ていない。

共同利用研究実施状況

平成19年度（後期）共同研究実施状況

協力研究	「積分方程式理論を用いた有機溶媒-水混合溶液の相分離に関する研究」を始め47件
UVSOR施設利用	「MFI上のMoOx触媒活性種のL-XANESによる微細構造解析」を始め77件
施設利用	「核酸化学修飾方の開発」を始め34件

平成19年度（後期）分子研研究会

開催日時	研究会名	提案代表者	参加人数
2007年12月4日（火） ～5日（水）	光機能性と高選択的反応性の融合が切り拓く新しい錯体光化学	鈴木 孝義 （大阪大学大学院理学研究科）	33名
2007年12月17日（月） ～19日（水）	先端的ESR手法による分子性物質の新機能性探索	溝口 憲治 （首都大学東京大学院理工学研究科）	58名
2008年3月10日（月） ～11日（火）	分子の視点から見る光合成	杉浦 美羽 （大阪府立大学大学院生命環境科学研究科）	47名