

# 修 士 学 位 論 文

題 名

スピントロニクスオーバーラップ  
内包ナノチューブの磁性

指導教授                      柳    和 宏                      准教授

平成   29   年   2   月   17   日            提出

首都大学東京大学院

理工学研究科                      物理学    専攻

学修番号   15879334

氏   名   吉 田   峰 日 登

## 学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 吉田 峰日登

論文題名：スピנקロスオーバー錯体内包ナノチューブの磁性

光照射により構造相転移が引き起こされる現象を光誘起相転移という。この現象は、光によって固体の性質を調べる固体分光学を、光によって固体の性質を制御する学問へと発展させる重要な役割を果たしており、同現象に対してこれまで数多くの研究が為されてきた。特に、熱的な状態変化では形成されない新たな準安定相が光励起により可能であることが知られ、光による新たな物質相の形成に向けて多くの研究が活発に為されている<sup>[1]</sup>。

本研究は、光誘起相転移を示す物質の一つであるスピנקロスオーバー（spin crossover, SCO）錯体を対象に研究を行った。これは、遷移金属イオンを中心に配位子をもつ錯体であり、遷移金属イオンの d 軌道は、配位子の存在により、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のそれぞれに分裂する。この分裂幅は、中心の遷移金属元素と配位子との原子間距離に寄与し、分裂幅の大小により d 電子の配置が変わり、高スピン相と低スピン相とで熱的相転移をおこす物質である。このスピン転移は光によっても制御可能であり、光誘起構造制御が可能な物質群の一つとして知られている。また、配位子との結合距離を外部圧力により変化させることで、転移温度をシフトさせられることが知られている<sup>[2]</sup>。

そこで我々は、カーボンナノチューブ（carbon nanotube(s), CNT）内部という一次元ナノ空間を活用し、同物質に特殊な圧力印加の状態にさせることによる新奇物性探索を狙って研究を行った。CNT はグラフェンを筒状に丸めた直径 1nm 程度の円筒状一次元ナノ炭素材料であり、その内部空間では、3 次元自由空間では見られない結晶相が形成可能で、極めて新奇な物性を示すことが知られている<sup>[3]</sup>。そのような特異な結晶相の形成は、特異な外部圧力が印加された状態とも見なすことができる。したがって、本研究では SCO 錯体を CNT 内部の一次元ナノ空間に内包させることにより、新たな配列構造・圧力印加状態を形成させ、更に、その状態を光によって制御することを目指して研究を行った。

本研究では、SCO 錯体の一つである鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ （phen ; 1, 10-phenanthroline, FPhN）に着目して研究を進めた。この物質は、2 価の鉄イオンに 2 つのフェナントロリン分子の 4 つの窒素原子と、2 つのチオシアネートイオンの 2 つの窒素原子が配位している構造である(図 1)。同物質は 180K 付近で磁性転移する物質で、高温側では  $S=2$  の常磁性、低温側

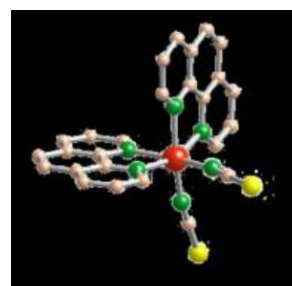


図 1：鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  の分子構造<sup>[2]</sup>

では  $S=0$  の反磁性といった磁性変化を示す。はじめに、既報の論文を参考に試料合成を行い<sup>[4]</sup>、核磁気共鳴法・ラマン分光測定・粉末 X 線回折により得られた物質の構造決定を行い、既報のとおり磁性転移をするものを得ることに成功した(図 2)。

次に、CNT 内部に内包する為の条件探索を行った。CNT 内部に分子内包する手法としては、ガラス管内において分子を昇華させて CNT 内に内包させる方法（昇華法）、分子が溶けない貧溶媒中において超音波処理して内包させる方法（超音波法）、溶媒を沸騰させて還流させながら内包させる方法（リフックス法）が知られている。本研究では、昇華法を初めに試み実験したが、分子自体が昇華に対して不安定であり、内包に十分な昇華量が得られなかった為、昇華法での内包を様々な条件で検討したが困難であった。そこで、超音波法での内包を試みたところ、CNT のラマンスペクトルからは同処理による内包物の存在を示唆するピークシフトが観察された（図 3）。しかし超伝導量子干渉磁束計による磁化測定や、透過型電子顕微鏡を用いた元素分析を行ったところ、CNT の外側に存在する鉄原子も多く存在し、その結果、内包 FPhN 分子由来のみのシグナルを得ることはできなかった。

また、リフックス法を用いることで、外部吸着した鉄原子の存在を飛躍的に抑制することができた。その磁性に関する研究は引き続き進めている。

本研究では、光誘起構造転移が可能な FPhN 分子を作成し、CNT への内包研究を行った。内包用の試料合成・評価には達成したが、分子の昇華性が低く内包量を十分にすることができず、また、溶媒を用いた方法では内包物のみのシグナルを得ることができず、結果として内包分子由来の磁性を正確に捉えることは未だにできていない。今後は、昇華に対して安定な光誘起相転移物質を用いて進めていく必要があると考えられる。

参考文献：

- [1] K. Nasu ed. “Photoinduced Phase Transitions” (World Scientific, Singapore, 2004)
- [2] P. Gutlich, et al., Brilstein Journal of Organic Chemistry 2013, 9, 342-391
- [3] H. Kyakuno, Y. Maniwa, K. Yanagi et al., J. Phys. Soc. Jpn.79, 083802 (2010)
- [4] Ellingsworth, Edward C. et al., RSC Advances, 3, 3745 (2013)

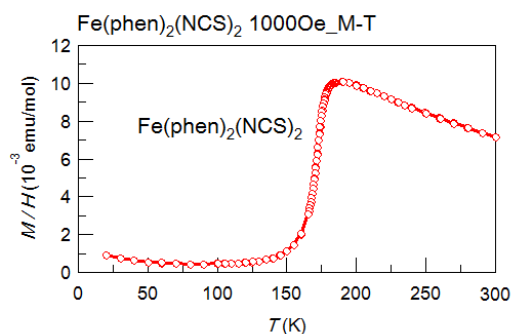


図 2：  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  粉末の 0.1T 磁場印加下における磁化率  $M/H$  の温度依存性

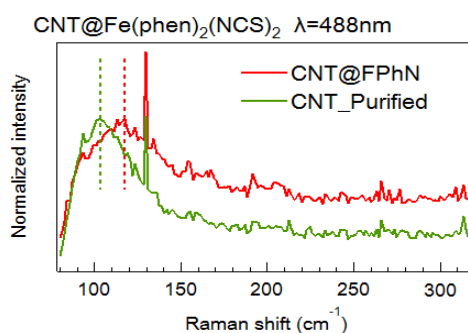


図 3：  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  分子内包による CNT のラマンスペクトル変化

## 修論目次

序論 研究背景・目的 .....	6
第 1 章 本研究の基礎 .....	8
1.1 光誘起相転移 .....	8
1.2 スピントロスオーバー錯体 .....	9
1.3 カーボンナノチューブの基礎 .....	9
1.4 CNT の合成方法 .....	10
1.5 CNT の分散 .....	10
1.6 CNT のラマン散乱 .....	11
1.7 CNT の分子内包について .....	14
第 2 章 SCO 錯体の合成と構造評価 .....	15
2.1 SCO 錯体試料化学合成 .....	15
2.2 構造評価 .....	16
2-2-1. NMR 法 .....	16
2-2-2. Raman 分光法・X 線回折 .....	17
2-2-3 薄膜の光吸収 .....	18
2.3 磁化測定 .....	20
第 3 章 CNT 精製 .....	21
3.1 精製手法 .....	21
3.2 精製度の解析 .....	23
3-2-1. 熱重量解析 (Thermal Gravity Analysis, TGA) .....	23
3-2-2. 磁化測定 .....	24
第 4 章 気相法による内包実験 .....	26
4.1 内包の実験方法 .....	27
4-1-1. 試料準備 .....	27
4-1-2. 昇華法 .....	27
4.2 C <sub>60</sub> ・FeCp <sub>2</sub> 分子の昇華法による内包実験 .....	28
4-2-1. 内包手順 .....	28
4-2-2. Raman 分光法 .....	29
4-2-3. Double-wall 育成 .....	30
4.3 Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> 錯体の昇華法による内包実験 .....	32
4-3-1. 内包手順 .....	33
4-3-2. Raman 分光法 .....	33
4-3-3. 磁化測定 .....	36
4-3-4. TEM を用いた EDX による元素分析 .....	39

第5章 液相法による内包実験.....	41
5.1 超音波法・リフラックス法.....	41
5.2 Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> 分子の内包実験 .....	42
5-2-1 Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> 分子内包の準備 .....	42
5-2-2 Raman 分光法.....	43
5-2-3 EDX・TEM による観察 .....	43
5-2-4 磁化測定 .....	46
5-3 ComoCAT による考察 .....	47
5-3-1 Raman 分光法.....	47
5-3-2 EDX・TEM による観察 .....	48
5-3-3 磁化測定.....	49
第6章 研究まとめ.....	50
参考文献.....	52
謝辞.....	53

## 序論 研究背景・目的

光照射により物質系のエネルギー状態が励起され、構造相転移が引き起こされる現象を光誘起相転移現象という。この現象は、光によって固体の性質を調べる固体分光学を、光によって固体の性質を制御する学問へと発展させる重要な役割を果たしており、同現象に対してこれまで数多くの研究が為されてきた[1]。特に、熱励起による相転移では到達できない、隠された物質相が光励起により引き起こされる場合があるため、新たな物質相の探索の観点からも多くの研究が活発に為されている。

本研究は、光誘起相転移を示す物質の一つであるスピncrossオーバー (spin crossover, SCO) 錯体を対象に研究を行った。これは、遷移金属イオンを中心に配位子をもつ錯体であり、遷移金属イオンの  $d$  軌道は、配位子の存在により、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のそれぞれに分裂する。この分裂幅は、中心の遷移金属元素と配位子との原子間距離に寄与し、分裂幅の大小により  $d$  電子の電子配置が変わり、高スピン相 (high spin-state, HS) と、低スピン相 (low spin-state, LS) とで熱的相転移をおこす物質である。このスピン転移は光によっても制御可能であり、光誘起構造制御が可能な物質群の一つとして知られている。また、配位子との結合距離を外部圧力により変化させることで、転移温度をシフトさせられることが知られている[2]。

そこで我々は、カーボンナノチューブ内部という一次元ナノ空間を活用して、同物質に特殊な圧力印加の状態にさせることを狙って研究を行った。カーボンナノチューブ (carbon nanotube(s), CNT) はグラフェンを筒状に丸めた直径数 nm 程度の円筒状一次元ナノ炭素材料であり、1991 年に NEC の飯島澄男博士によって発見された物質である[3]。CNT の円筒方向は数  $\mu\text{m}$  程度の長さを持ち、直径方向に比べて非常に長いため、1 次元性を備えている物質である。その内部空間では、3 次元自由空間では見られない結晶相が形成可能で、CNT 内での  $\text{H}_2\text{O}$  分子の結晶構造の形成[4]が報告されているなど、極めて新奇な物性を示すことが知られている。そのような特異な結晶相の形成は、特異な外部圧力が印加された状態とも見なすことができる。したがって、本研究では SCO 錯体を CNT 内部の一次元ナノ空間に内包させることにより、新たな配列構造・圧力印加状態を形成させ、その状態を光によって制御することを目指して研究を行った。

本研究では、SCO 錯体の一つである鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (phen ; 1, 10-phenanthroline, FPhN) に着目して研究を進めた。この物質は、2 価の鉄イオンに 2 つのフェナントロリン分子の 4 つの窒素原子と、2 つのチオシアン酸イオンの 2 つの窒素原子が配位している構造である。同物質は 180K 付近で磁性転移する物質で、高温側では  $S=2$  の常磁性、低温側では  $S=0$  の反磁性といった磁性変化を示す。はじめに、既報の論文を参考に試料合成を行い、核磁気共鳴法・ラマン分光測定・粉末 X 線回折により得られた物質の構造決定を行い、既報のとおり磁性転移をする錯体を得ることに成功した[5][6]。

次に、CNT 内部に分子を内包する為の条件探索を、直径の異なる CNT と幾つかの内包手法を用いて研究を行った。CNT 内部に分子内包する手法としては、ガラス管内において分子を昇華させて CNT 内に内包させる方法（昇華法）、分子が溶けない貧溶媒中において超音波処理して内包させる方法（超音波法）、溶媒を沸騰させて還流させながら内包させる方法（リフラックス法）が知られている。本研究では、昇華法を初めに試み実験したが、分子自体が昇華に対して不安定であり、内包に十分な昇華量が得られなかった為、昇華法での内包は困難と考えた。そこで、超音波法での内包を試みたところ、CNT のラマンスペクトルからは同処理による内包物の存在を示唆するピークシフトが観察された。しかし超伝導量子干渉磁束計による磁化測定や、透過型電子顕微鏡を用いた元素分析を行ったところ、CNT の外側に存在する鉄原子も多く存在し、その結果、内包 FPhN 錯体由来のみのシグナルを得ることはできなかった。また、リフラックス法を用いることにより、外部吸着した鉄原子の存在を飛躍的に抑制することができた。その磁性に関する研究を引き続き進めている。

本研究では、光誘起構造転移が可能な FPhN 錯体を作成し、CNT への内包研究を行った。内包用の試料合成・評価には達成したが、分子の昇華性が低く内包量を十分にすることができず、また、溶媒を用いた方法では内包物のみのシグナルを得ることができず、結果として内包分子由来の磁性を正確に捉えることは未だにできていない。今後は、昇華に対して安定な光誘起相転移物質を用いて進めていく必要があると考えられる。

本論文の構成は、第 1 章に本研究の基礎となる、光誘起相転移、CNT について記述し、実験方法・結果・考察を各章にて報告する。第 2 章で SCO 錯体の構造評価とその磁性転移について、第 3 章で CNT 精製について、第 4 章では気相法による内包実験、第 5 章では液相法による内包実験について、最後に第 6 章で本研究のまとめと、今後の課題について論ずる。

# 第 1 章 本研究の基礎

本章では、本研究に沿った研究の基礎背景を記述する。光誘起相転移現象、スピントロスオーバー錯体、カーボンナノチューブ、それぞれについて述べる。

## 1.1 光誘起相転移

1990 年代初めに、ポリジアセチレンを光励起させることにより、分子構造の異なる 2 相間での可逆的な相転移現象が見出された[7]。このような光照射によって、物質の電子状態や結晶構造が変化する現象が、光誘起相転移現象である。光励起により現れる物質の状態（光誘起相）は、熱誘起によっては得られた物質相とは異なる物性を示す場合があることが近年報告されており[8]、熱的相転移では実現できないような新たな物質相も期待できる。また、光励起された局所的な変化は、協力的相互作用により巨視的な変化を起こすものであり、この励起した物質相の伝播の様子は、“ドミノ現象”と例えられ、光スイッチングなどの応用面からも注目をされている現象である[9]。これまで数多くの物質で、色、磁性、電気伝導性といった固体物質の性質が光によって同現象が引き起こされることが確認されている。本研究では、鉄系錯体のスピントロスオーバー錯体を対象に研究を行った。

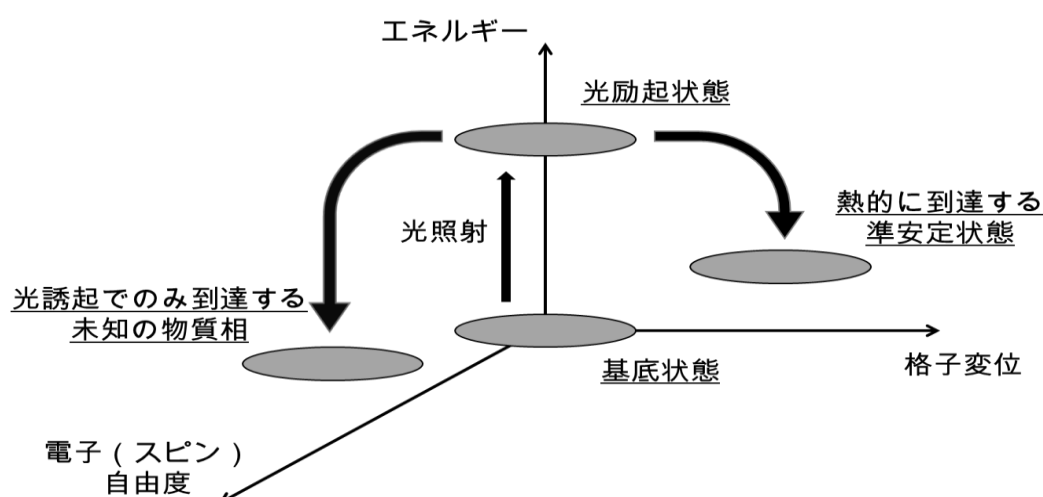


Fig.1-1 光誘起相転移の模式図。

基底状態の物質相に光照射することで励起状態となり、準安定状態へと緩和していく。



## 1.2 スピנקロスオーバー錯体

スピנקロスオーバー(spin cross-over, SCO)錯体とは、d 軌道が 5 重縮退している金属イオンを中心に、さまざまな配位子が結合した遷移金属錯体である。この配位子との結合距離が、電子間相互作用により遷移金属イオンの d 軌道の分裂を引き起こし、 $e_g$  軌道と  $t_{2g}$  軌道のそれぞれに分裂する。この 2 つの軌道間の分裂幅は、結晶場分裂エネルギーの大小により変化し、d 電子の配置が変わることで、高スピン相 (high spin-state, HS) と、低スピン相 (low spin-state, LS) とでスピン状態が変わる物質である。このスピン転移は、SCO 転移と呼ばれる現象で、熱や光、圧力といった外部因子に大きく影響され、磁気モーメントの変化 (磁性転移) や、吸収スペクトルの変化 (色の変化) が見られる。

本研究で用いた SCO 錯体は、鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (phen ; 1, 10-phenanthroline, FPhN) である。この物質は、2 価の鉄イオンに 2 つのフェナントロリン分子の 4 つの窒素原子と、2 つのチオシアン酸イオンの 2 つの窒素原子が配位している構造である。同物質は、高温側では  $S=2$  の常磁性、低温側では  $S=0$  の反磁性といった磁性変化を示す[5]。

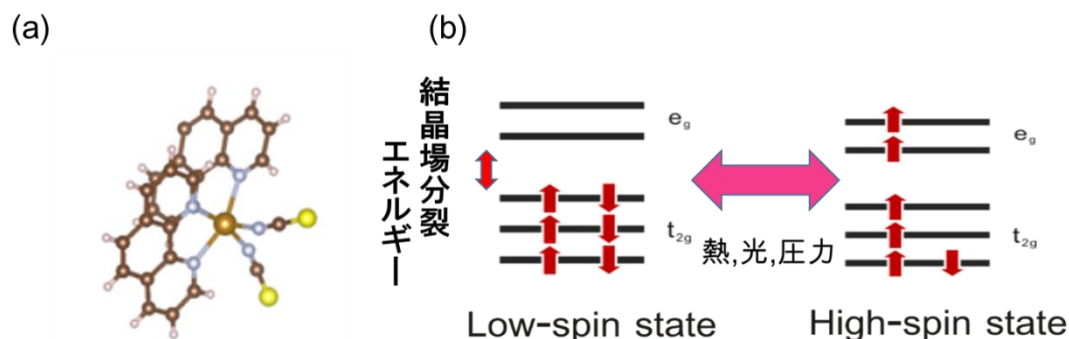


Fig 1.2

## 1.3 カーボンナノチューブの基礎

カーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) は、炭素原子だけからなる直径 1nm、長さ  $\sim 10\mu\text{m}$  程の円筒状の一次元物質で、その構造は炭素六員環を並べたグラフェンシートを丸めたものである[10]。また、円筒形のグラフェンシート層が 1 層の CNT を単層ナノチューブ (single wall carbon nanotube, SWCNT)、直径の異なるチューブが同軸に重なっている 2 層の CNT を二層ナノチューブ (double wall carbon nanotube, DWCNT) 3 層以上

のチューブを多層ナノチューブ (multi wall carbon nanotube, MWCNT) と呼ばれる。これらのナノチューブは、キャップと呼ばれるフラーレンの半球層で閉じられている。また、チューブどうしは、面間の引力によってバンドルとよばれる束状になっている。

## 1.4 CNT の合成方法

これらのナノチューブの人工的にさまざまな手法で合成され、触媒金属や合成方法などにより、合成される CNT の直径は異なっている。代表的なもので、アーク放電法と化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法があげられる。

アーク放電法は、鉄やコバルトなどの触媒金属を混ぜた、正負のグラファイト電極を対面に設置し、ヘリウムやアルゴンといった希ガスが満たされている中、アーク放電を行い、グラファイトを昇華させ、陰極先端に CNT が堆積される方法である。これは、1991 年に飯島澄男博士らが、MWCNT を合成したときに用いた方法であり、最も結晶性が良い CNT の合成が可能とされている。しかし、不純物が多く、生成効率が悪い点が欠点である。

CVD は、メタンやアセチレンなどの炭素が含まれるガスを、熱などにより反応を促進させ、金属触媒が付着した基板上にて CNT を成長させるものである。これにより合成された CNT は純度が良く、低コストで大量合成が可能であるが、触媒金属や反応温度により合成される CNT の形状が異なるため、その実験条件の最適化が困難である。

CVD 法の一つに、改良直噴熱分解合成法 (enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis, eDIPS) 法というものがある。これは、基板を用いずに、流動する気相中に浮遊している触媒金属から CNT を成長させる気相流動法を改良させたものである。炭素源に 2 種以上の分解特性の異なるものを使用することで、合成される CNT を連続的に、且つ精密な直径制御をすることが可能な優位点をもつ。

これら種々の方法で、様々な直径分布を持つ CNT を合成することができる。本研究で用いた CNT は、アーク放電法によるものと、eDIPS 法により合成されたものと、直径の異なる試料を使用した。

## 1.5 CNT の分散

CNT は、ファンデルワールス力や $\pi$ - $\pi$ 相互作用によりバンドルの集合体を形成している。また、合成後の未精製状態の CNT は様々な長さ・直径が混在し、金属不純物の含んだ純度が低い状態である。そのため、分子内包によるチューブの直径の光学的測定や、複合系の磁化測定をする上で、CNT の分散・精製は重要である。

CNT の分散には界面活性剤が使われ、主なものとして、デオキシコール酸ナトリウム

(sodium deoxycholate, DOC) が挙げられる。このような界面活性剤の溶媒に CNT を溶かし、超音波による物理的衝撃を加えることでバンドル構造を崩し、解けたチューブ表面に界面活性剤分子が物理吸着する。最終的に、吸着した界面活性剤の疎水基がミセル化し、CNT 一本一本に分散された溶液を得ることができる。また、この状態からバンドル状態へと、メタノールなどの有機溶媒を用いて容易に戻すことが可能である。有機溶媒により、ミセル状態が解かれた CNT は、界面活性剤が除去できるようになり、再度溶液内にて凝集することが過去の研究で明らかになっている。この作用を利用して、CNT を分散・精製することで、純度の高い CNT 試料として研究に用いることが出来る。

## 1.6 CNT のラマン散乱

物質に入射・吸収された光は、物質との相互作用を起こし、その一部は散乱光として再度物質から放出される。このとき、入射光と散乱光のエネルギーが等しい場合をレイリー散乱（弾性散乱）、また、格子振動や分子の回転、電子準位などのエネルギー準位に由来して、入射光と散乱光とでエネルギーが変化した場合を、ラマン散乱（非弾性散乱）と呼ぶ。散乱光と比較して、入射光からのエネルギーのシフトを波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ; カイザー) で表したものをラマンシフトといい、eV に換算すると以下ようになる。

$$100 \text{ (nm)} = 10^5 \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad , \quad 1 \text{ (eV)} \sim 8065 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

得られた散乱光強度をラマンシフトの関数として表したものがラマンスペクトルである。ラマン散乱光で、入射光よりエネルギーの小さいものを、ストークス・ラマン散乱、エネルギーの大きいものを、アンチストークス・ラマン散乱と呼ぶ。ラマンシフトは入射光に依らず、物質のエネルギー準位に依存する。つまり、ラマン散乱スペクトルから物質の同定や構造の分析などが可能である。

入射光のエネルギーを  $E_i$ 、散乱光のエネルギーを  $E_s$ 、ラマンシフトの周波数を  $\nu_R$  としたとき、以下のエネルギー保存則が成り立つ。

$$E_i = E_s \pm h\nu_R$$

このとき、±の符号が、+のときがストークス散乱、-のときがアンチストークス散乱を表している。 $h$  はプランク定数である。

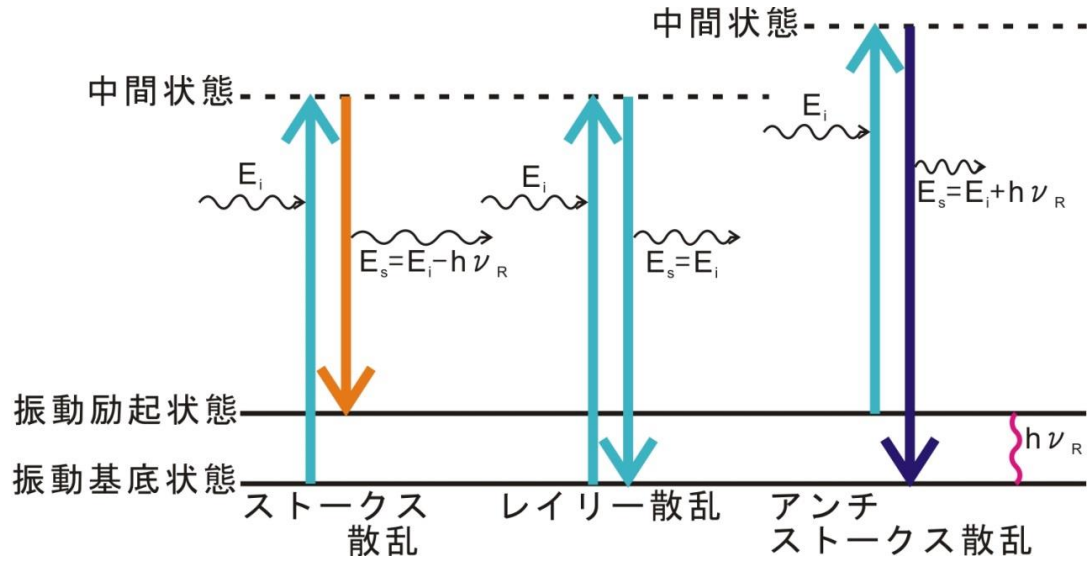


Fig.1-4 レイリー散乱、ストークス散乱、アンチストークス散乱の各光学過程のイメージ図。中間状態が、活性な振動状態と重なる場合を共鳴ラマン散乱という。

ラマン散乱分光では、フォノンやプラズモンからの散乱光の強度スペクトルは、波数ベクトルと振動数の関数  $I(\mathbf{q}, \omega)$  として表す。ラマン散乱は非常に微弱な散乱光となるため、通常、その観測は困難である。しかし、入射光のエネルギーが、基底状態と励起状態の差のエネルギーと同じ大きさのとき、共鳴ラマン効果が表れる。このときのラマンスペクトルの強度は、通常時より非常に大きいものとなる。CNTのラマン散乱では、共鳴ラマン効果による散乱光の観測が支配的である。CNTにおいて、ラマン強度の入射光エネルギー依存性は次の式で表される。

$$I(E_{laser}) = \int \left| M \frac{g(E)}{(E_{laser} - E - i\Gamma_r)(E_{laser} \pm E_{phonon} - E - i\Gamma_r)} \right|^2 dE$$

ここで、 $E_{laser}$  は入射レーザー光のエネルギー、 $E_{phonon}$  はフォノンのエネルギー、 $\Gamma_r$  は共鳴散乱過程の寿命の逆数、減衰定数である。 $g(E)$ は光学遷移に関する占有状態と非占有状態の状態密度のたたみこみである。 $E_{phonon}$  の±の符号は、+のときが、電子がフォノンからエネルギーを受け取る場合（アンチストークス散乱）、-のときが、電子がフォノンにエネルギーを与える場合（ストークス散乱）となっている。ここで、共鳴条件は以下の式のときである。

$$E_{laser} = E \quad \text{or} \quad E_{laser} \pm E_{phonon} = E$$

CNTでは、光吸収が直径などにより異なるので、レーザーの励起波長を変えることで系統的にスペクトルに変化が生じる。このため、測定に共鳴ラマン散乱を用いることで、構造選択的な測定結果を得ることができる。

実際に測定したCNTのストークス散乱領域のラマンスペクトルを下のFig.1-6に示す。レーザー励起波長は488nm (2.54eV) で、直径1.5nm程度のCNT試料を測定したものである。縦軸は散乱光強度、横軸がラマンシフト ( $= 1/\lambda_{laser} - 1/\lambda_{散乱光}$ ) である。グラフからも見て分かるように、 $160\text{cm}^{-1}$  付近、 $1350\text{cm}^{-1}$  付近、 $1600\text{cm}^{-1}$  付近に、CNTは特徴的な3つの振動モードを持っている。

ナノチューブ固有のラマンスペクトルで、 $100\sim 400\text{cm}^{-1}$  の領域に見られるラジアルブリージングモード (Radial Breathing Mode, RBM) は、直径方向の振動モードである。振動数が直径に反比例し、RBMからチューブの直径が見積もることができる。関係式は、

$$\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = 248/d_t(\text{nm})$$

と表される。 $\omega_{RBM}$  は RBM のラマンシフト、 $d_t$  はナノチューブの直径である。

また、 $1350\text{cm}^{-1}$  付近に見られるピークは、構造欠陥が生じることで対称性が崩れたために観測されるピークであり、D バンドと呼ばれる。 $1600\text{cm}^{-1}$  付近のピークは G バンドと呼ばれる炭素原子の伸縮モードに起因したものである。ナノチューブの円筒形の構造により、G バンドは2つに分裂しており、それぞれ G<sup>-</sup> バンド、G<sup>+</sup> バンドと呼ばれる。G バンドと D バンドのピーク強度比 (G/D 比) の大きさにより欠陥具合がわかるので、試料の純度の目安となる。

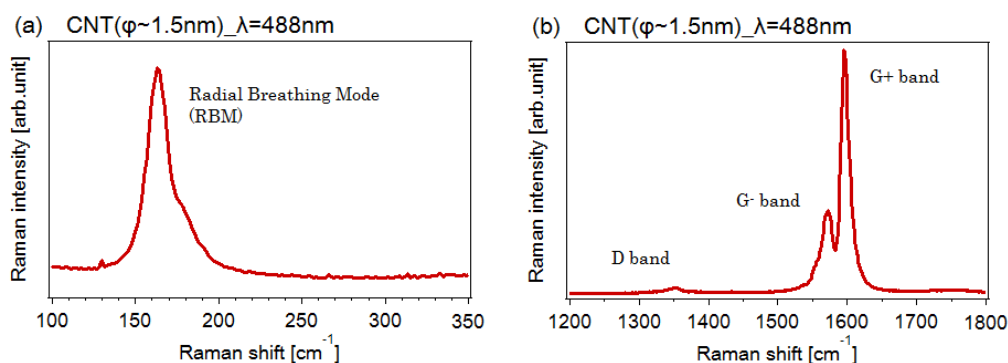


Fig.1-5 励起波長 488nm による直径 1.5nm 程の CNT のラマンスペクトル。

(a) RBM 付近のスペクトル図。RBM は CNT 固有の振動モードであり、直径に依存している。(b) D バンド、G バンド付近のスペクトル図。G/D 比の大きさにより、試料純度を推し量ることができる。

## 1.7 CNT の分子内包について

CNT は中空空間を持つ円筒状の構造であるので、その内部空間にはさまざまな分子が内包することが可能である。これは、フラーレン  $C_{60}$  分子を単層ナノチューブ内で 1 次元に束縛させた SWCNT、 $C_{60}$ @SWCNT (通称ピーポッド、peapod) といった、0 次元的物质と 1 次元的物质の CNT の複合材料物質が偶然発見されたことによって理解された。 $C_{60}$ @SWCNT は、高温で処理することで DWCNT に変換されることが知られている[11]。この変換の過程で形成される中間生成物の存在も報告されており、同現象は単純なものでないことが分かる。この中間生成物は、ピーナツツ型のもの、フラーレンとチューブ状のものが共存されているものなどが確認されている。

更に、内包分子はチューブ内の 1 次元空間に束縛されることで、3 次元の自由空間では見せない新奇な物性を示す。例えば、ベータカロテン( $\beta$ -carotene)を CNT に内包させることで、大気中で起こる光による劣化を無くすることができる[12]。また、 $H_2O$  分子をチューブ内に束縛させることで、特殊な結晶構造を形成することが知られている[13]。

これらの CNT 内部の分子内包の是非の確認方法の一例として、Raman 分光法を用いた方法がある。分子がチューブ内部に内包されることで、ファンデルワールス力などの相互作用により、チューブ直径に変化が生じる。CNT 特有のラマンピークである RBM のラマンシフトを観察することで、チューブ直径の変化を見積もることができる。さらに、 $C_{60}$  分子を内包したときの CNT のチューブ直径の変化が、CNT の巻き方によって異なることも報告されている[15]。この RBM は、チューブ直径に依存する全対象な振動モードであるため、ピークがシフトされることは、チューブ内部に特異な圧力状態が形成されていることを示していると考えられる。

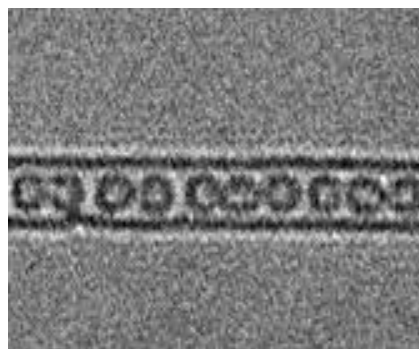


Fig.1-6  $C_{60}$ @SWCNT 試料の DWCNT への変換過程の例 [14]。 $C_{60}$  が歪んでいる箇所と、結合している状態が観察することができる。

Copyright(2012)@American Chemical Society

## 第 2 章 SCO 錯体の合成と構造評価

本研究は、カーボンナノチューブの内部空間へと、内包させる物質としてスピנקロスオーバー(spin cross-over, SCO)錯体である鉄(II)フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (phen ; 1, 10-phenanthroline, FPhN) を既報の論文を基に化学合成を行い、合成された試料を構造評価することで、合成の出来具合を考察した[5][6]。また、合成した同物質で、SCO 転移が発現するか超伝導量子干渉磁束計(superconducting quantum interference device, SQUID)による磁化特性の測定を行った。

### 2.1 SCO 錯体試料化学合成

SCO 錯体である FPhN 分子を、既報の論文に基づき以下の順で化学合成した[5][6]。

- ① 硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 (Wako, Ammonium Iron(II) Sulfate Hexahydrate, 99.5%,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ ) 1960mg(5mmol)、L(+)-アスコルビン酸 (Wako, L(+)-Ascorbic Acid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) 10mg を、純水 30ml に溶かした。この溶液に、1,10-フェナントロリン水和物 (Wako, 1,10-Phenanthroline Monohydrate,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 2970mg(15mmol)を加えると濃赤色に変化した。
- ② この濃赤色の溶液を、ステーラーを用いて攪拌しながら、チオシアン酸ナトリウム飽和水溶液 (Wako, Sodium Thiocyanate,  $\text{NaSCN}$ ) 6ml を加えると若干凝固した。
- ③ 出来た固形物を容器に入れた状態で氷水にて冷やし、およそ  $0^\circ\text{C}$ にした状態で、クーリングキュベータ(三菱電機エンジニアリング株式会社, CN-25C)内で 3 時間放置した。その後、濾紙を使ってメタノールで洗浄・濾過して、真空乾燥器(ヤマト科学株式会社, ADP200)にて  $0.1\text{Pa}$  の真空下で 5 時間乾燥させ、赤色の粉末試料を得た。
- ④ ろ紙上に残った赤色の堆積物を、セラミック電気管状炉(アサヒ理化製作所, ARF-30KC)で  $190^\circ\text{C} \cdot 5$  時間で  $10^{-4}\text{Pa}$  程度の真空下で加熱することにより、紫色の粉末試料を得た。

Fig2-1 に、SCO 錯体試料の化学合成の模式図を示す。

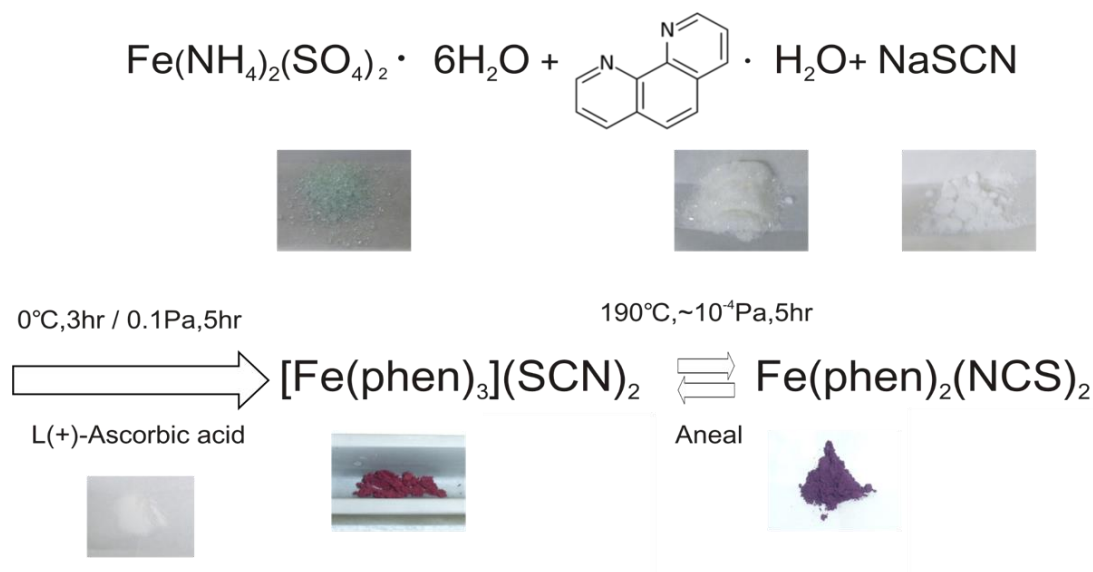


Fig.2-1 鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  の化学合成の模式図。

## 2.2 構造評価

合成された粉末試料を様々な測定手法により構造評価を行った。赤色の粉末試料を核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 法により、また、紫色の粉末試料をラマン分光法 (Raman Spectroscopy, Raman)、粉末 X 線回折 (X-ray Diffraction, XRD) による測定を行った。さらに、粉末試料を石英基板に沈着させ、光吸収測定を行った。

以下で、それぞれの測定結果を述べる。

### 2-2-1. NMR 法

化学合成の途中で得られた赤色の粉末試料は、2 価の鉄イオンに 3 つのフェナントロリン (Phenanthroline, Phen) 分子の 6 つの窒素原子が配位した構造の  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$  であると考えられる。NMR 装置 (日本電子, NMR) を用いて、赤色の粉末試料の構造解析を行い、得られた  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを Fig2-2 に示す。  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$  の粉末試料を、重水  $\text{D}_2\text{O}$  に溶かしたものを赤線、1,10-フェナントロリン一水和物の粉末試料を、重水素化クロロホルム  $\text{CDCl}_3$  に溶かしたものを緑線で示している。

Fig2-2 より、緑線の 7.5~9.5ppm の領域にある、(A)~(D) の 4 つのピークは、Phen 分子にある窒素原子の周辺のプロトン (水素イオン) 寄与のものである。(7.3ppm 付近のピ



ークは、溶媒のクロロホルム  $\text{CHCl}_3$  によるものである。) 赤線で示された赤色の粉末試料では、この4つのピークがシフトしていることがわかる。これは **Phen** 分子の窒素原子に鉄イオンが配位したことで、周りのプロトンの置かれている環境が変化したことによるものと考えられる。つまり、鉄原子に **Phen** 分子が配位した錯体が、形成されたと考えられる。

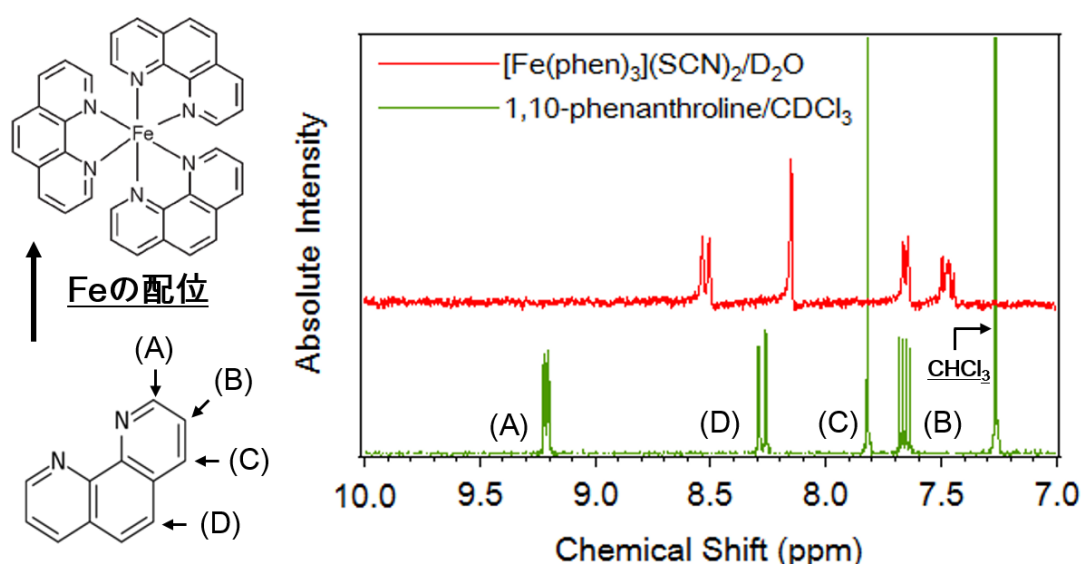


Fig.2-2 合成粉末試料  $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NCS})_2$  と 1,10-フェナントロリンの構造式とその  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル。

### 2-2-2. Raman 分光法・X 線回折

最終的に合成された紫色の粉末試料を、Raman 分光法と X 線回折により測定を行った。Fig.2-3 は、励起波長 488nm のレーザーを用いて得られた、紫色の粉末試料の Raman スペクトルである。例えば、 $218\text{cm}^{-1}$ ,  $254\text{cm}^{-1}$ ,  $2070\text{cm}^{-1}$  のラマンシフトのピークはそれぞれが、“Fe-N(phen)”, “Fe-N(CS)”, “N-CS” の結合の振動モードを表しており、 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  分子錯体が合成されたことが示唆される[5]。

また、Fig.2-4 は Cu-K $\alpha$  線を用いた、紫色の粉末試料の X 線回折パターンであり、既報の論文と同様な回折パターンが得られた[5]。これらの測定結果から、 $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  分子錯体が合成されたと考えられる。

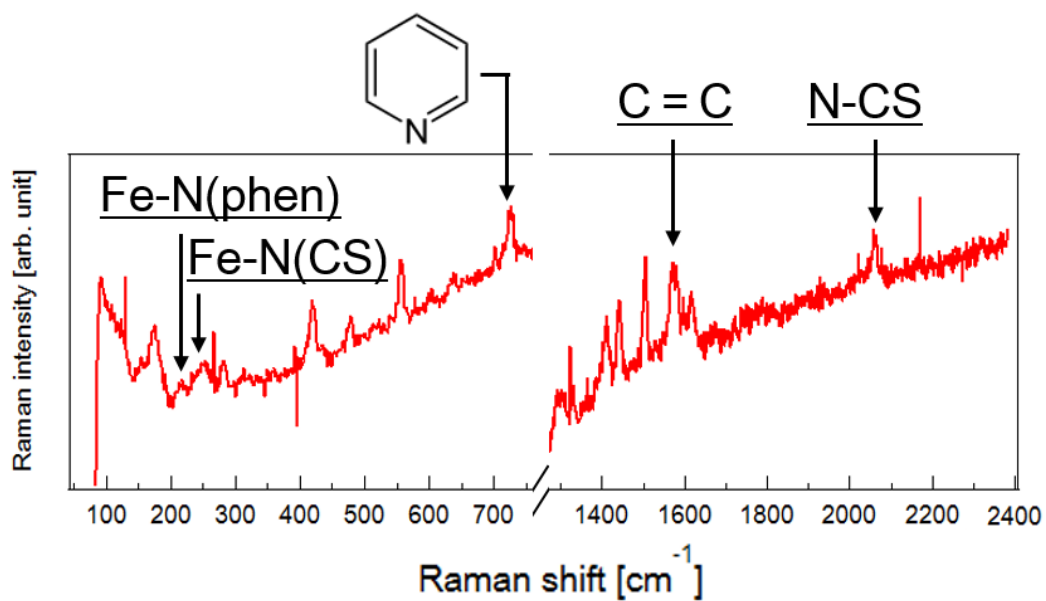


Fig.2-3  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  粉末試料の Raman スペクトル。

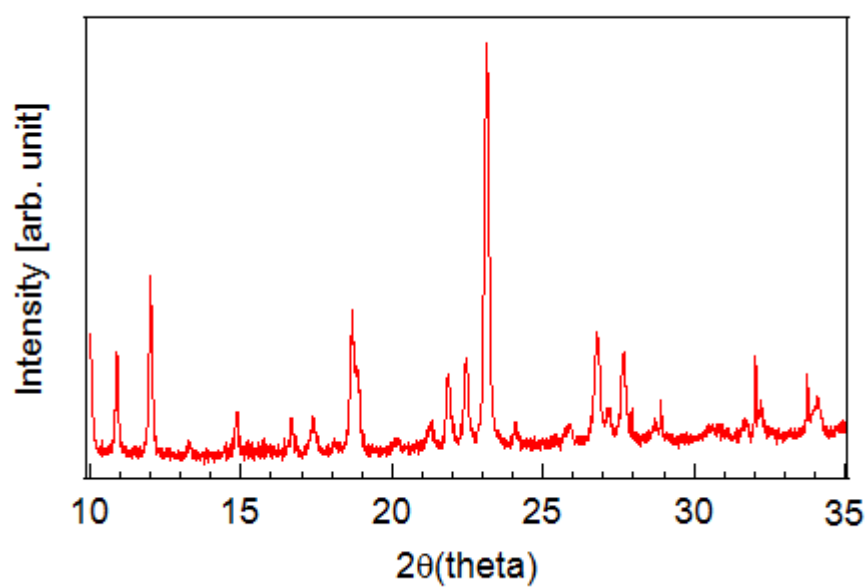


Fig.2-4  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  粉末試料の XRD パターン。

### 2-2-3 薄膜の光吸収

紫色の粉末試料を、約 300℃で真空加熱し昇華させて、ガラス基板に沈着させたものが、

Fig.2-5 (a) の写真である。この沈着した薄膜を、紫外可視近赤外分光光度計(UV-3600, 株式会社島津製作所)を用いて、入射光の波長を連続的に変えながら吸光度を観測することで、光吸収スペクトルの測定を行った。Fig.2-5 (b) に、赤色の粉末試料をエタノールに溶かしたものの吸収スペクトルを赤線で、また、(a)の黒の点線で囲まれた部分の沈着の吸収スペクトルを紫線で示した。ピークの吸光波長の変化から、合成手順の最後の加熱処理により色の変化と共に、鉄原子から1つのフェナントロリン環 (-phen) の結合が離れ、2つのチオシアン酸イオン (-NCS) と新たに結合した構造物が形成されたものと考えられる。

また、このガラス基板を液体窒素により冷却し、その後、常温に戻る過程を観察すると、Fig.2-6 のように、濃い紫色から薄い紫色への色変化が生じた。これは、SCO 錯体特有の熱的な構造変化による SCO 転移であると考えられる。この変化を、磁化測定により詳細に観ることにした。

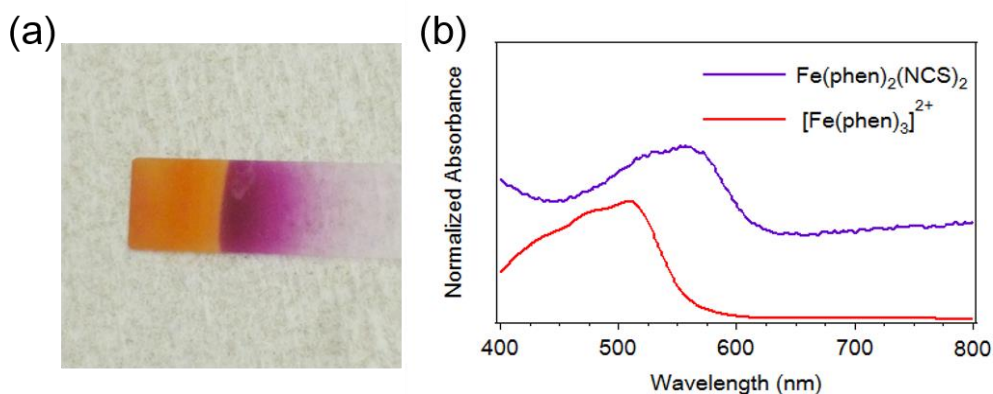


Fig.2-5 (a) 粉末試料をガラス基板に沈着させた写真。  
(b)  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  粉末試料の光吸収スペクトル。

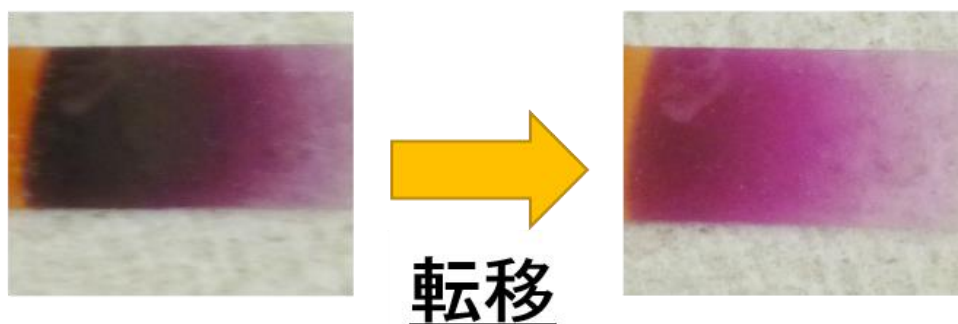


Fig.2-6 液体窒素で冷やした後に、常温に戻る過程の前後における、粉末試料を沈着させたガラス基板の様子。

## 2.3 磁化測定

鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  と考えられる、合成した紫色の粉末試料を磁化測定することで、磁性転移の振る舞いを観測した。Fig.2-7 は、磁化測定時のサンプル写真である。粉末試料をアルミホイル（三菱アルミニウム製）で包み、ストローの中心部に留めたものである。これをロッドに装着し、サンプルルームへと挿入して測定を行った。

Fig2-8 (a) のグラフは、1000Oe (=0.1T) の磁場印加下で、300~20K まで液体ヘリウムにより冷却しながら測定した、ストローとアルミホイルの寄与を差し引いてある、粉末試料由来の磁化率  $M/H$  (emu / mol) の温度依存性である。180K 付近で転移が起きており、この磁化率の急激な減少が SCO 転移による磁性転移だと考えられる。低温領域での磁化率の上昇は、残留した強磁性不純物によるものである。

また、(b)のグラフは 100K, 150K, 200K, 250K の各温度での磁化モーメントの磁場依存性を測定したものである。転移前後で、高スピン相 (high spin-state, HS) の常磁性 ( $M/H > 0$ ) から、低スピン相 (low spin-state, LS) の反磁性 ( $M/H < 0$ ) へと変化している。転移後の傾きが負でないのは、転移しきれていない HS の分子が残っているためと考えられる。



Fig.2-7 粉末試料  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  の磁化測定時のサンプル写真。

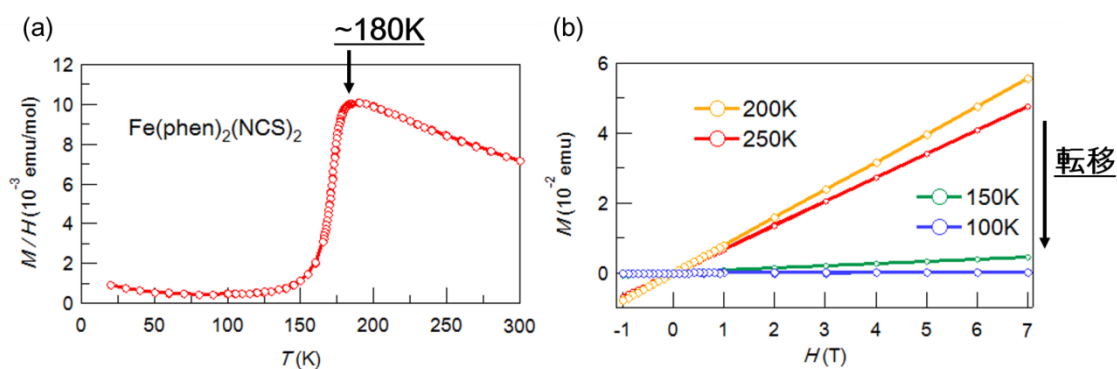


Fig 2.8

これらの結果から、180K 付近で、HS の常磁性 ( $S=2$ ) と LS の反磁性 ( $S=0$ ) とで SCO 転移を示す  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  の物質合成に成功したと結論づけた。

## 第3章 CNT 精製

分子内包したカーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) の複合系の磁性転移を観測する上で、CNT の精製が課題となってくる。これは、CNT の製造工程で含まれる触媒金属 (Fe, Cr, Mo, etc.) が示す強磁性の寄与が大きくなってしまったため、その除去が行う必要性があるためである。そこで、過去、ナノ物性 I 研究室 (現、ナノ物性研究室) と共同で条件探索を行った、超遠心分離法を用いた CNT の精製を試みた。その後に、精製処理を施した CNT 試料の精製度の解析を行った。

本研究に用いた CNT 試料は、以下の通りである。

- 直径 2.0~2.1nm : eDIPS 法 (Meijyo Nanocarbon CO, eDIPS)
- 直径 1.4~1.5nm : アーク放電法 (Meijyo Nanocarbon CO, ArcSO)

### 3.1 精製手法

元試料の CNT はファンデルワールス力によりバンドル化しているので、界面活性剤にて分散させる必要がある。本研究ではデオキシコール酸ナトリウム (sodium deoxycholate, DOC,  $C_{24}H_{39}NaO_4$ ) 1wt% 水溶液を使用した。CNT 試料である eDIPS を大気下で、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の上昇温度で  $620^{\circ}\text{C}$  まで加熱した後に、精製処理を施した。精製処理の方法として、“(I) 塩酸+超遠心処理”，“(II) 超遠心処理”の2通りの条件で CNT の精製処理を行った。

#### (I) 塩酸+超遠心処理

1. 塩酸 (HCl) に純水を等量加えて 2 倍程度に希釈し HCl 15% をバイアル瓶に作製し、加熱処理した CNT 試料を浸けて、数日放置した。
2. HCl 溶液から CNT 試料を取り出し Fig.3-1 に示した装置を用いて、孔径  $20\mu\text{m}$  のポリテトラフルオロエチレン親水性メンブレンフィルター (Merck Millipore, JGWP04700, polytetrafluoroethylene, PTFE) 上で、純水にて濾過作業を行った。

フィルター上の CNT 試料を再度 HCl 15%



Fig.3-1 減圧濾過に使う装置。フィルター上で膜状にすることで、上から溶媒を流し、洗浄処理を行う。

に浸けて放置し、溶液に着色が観られなくなるまで、1→2を繰り返した。

3. 再び、純水にて濾過を数回行い、さらに炭酸水素ナトリウム ( $\text{NaHCO}_3$ ) 飽和溶液にて濾過作業を数回行った。純水より先に、 $\text{NaHCO}_3$  飽和溶液を CNT 試料に流してしまうと、中和反応により泡などが発生してしまう恐れがあるため、濾過作業の順番に注意する。最後に純水で濾過をして、フィルター上の CNT 試料をバイアル瓶に回収した。
4. CNT 試料 1mg に対して、デオキシコール酸ナトリウム (sodium deoxycholate, DOC) 1wt% 溶液を 1ml 加えて、バスタイプの卓上超音波洗浄機 (sharp, UT-206H) で 120 分間分散作業をした。
5. バイアル瓶内で、高速回転刃式ホモジナイザー (IKA, T18-B-S1) を強度 3 で 20 分間ミキシングした。
6. 再び卓上超音波洗浄機で 60 分間分散させた後に、チップタイプの超音波ホモジナイザー (BRANSON, Digital Sonifier® 250D advanced) を CNT 溶液に 5mm 程度浸けて、Amplitude 20% で 2 時間分散を行った。
7. 分散させた溶液を、プラスチックの遠心用チューブに移して、超遠心分離 (Hitachi Kouki, himac CP100WX) のスイングローターにセットし、2 時間、36000rpm の回転速度で回転させた。この作業により、製造工程での触媒金属や、分散過程で混入した金属不純物が沈殿するので、上澄み液をチューブ底から 1, 2cm 残して回収した。続いて、上澄み液と同量以上のメタノールを加えて CNT を凝集させた後に、PTFE フィルターを用いて、Fig3-2 のチャートに示した洗浄 (ワッシング) 作業を行った。
8. はじめに、メタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) によるワッシングを行う。メタノールは、溶液に加えることで界面活性剤の疎水基を反転させ、CNT 表面から離れやすくする。また、お湯による濾過により、界面活性剤やメタノールといった残留物を除去する。その後、メタノールに置換して分散を 10~15 分間行った。これを 3 回繰り返した。
9. 3 回目のメタノールに置換・分散を施し、メタノールでのみ濾過した後に、トルエン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ) によるワッシング作業をする。無極性分子であるトルエンに置換することで、CNT に電気的に吸着した極性分子のメタノールを除去する狙いがある。トルエンにより、『置換→分散→濾過』の工程を 2 回繰り返し、最後にメタノールで置換・減圧濾過して、バッキーペーパー状にした。

## (II) 超遠心処理

1. 加熱処理した CNT 試料を DOC 1wt% 溶液に浸けて、バスタイプの卓上超音波洗浄機にて 120 分間分散させた。
2. 方法 “(I) 塩酸+超遠心処理” と、同様に 5~9 の工程に沿って精製処理を施した。

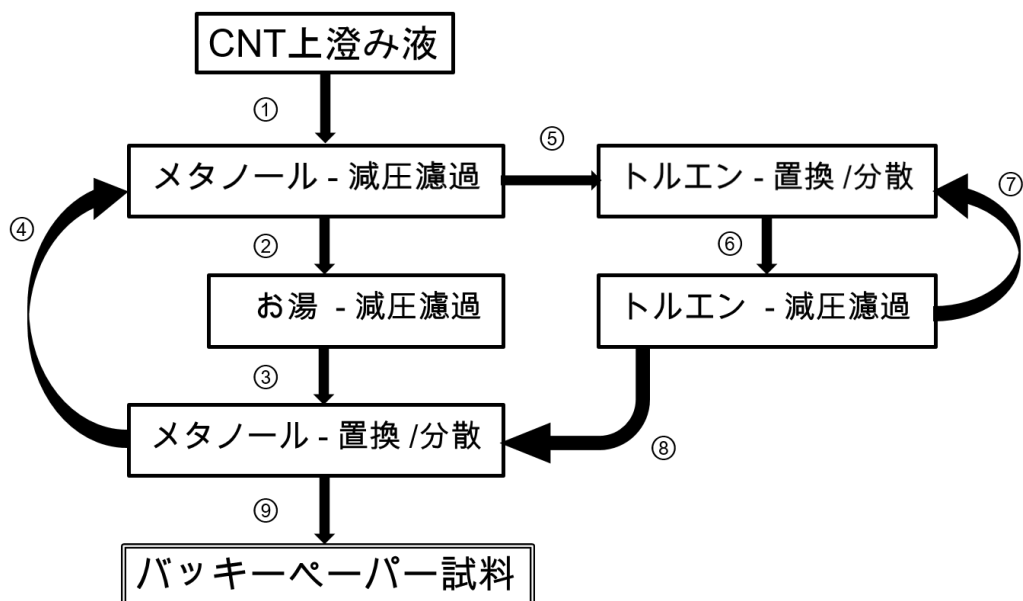


Fig.3-2 洗浄（ワッシング）作業を示したチャート。メタノールで CNT 溶液を凝集した後、界面活性剤を除去する作業を行う。手順は、①②③④②③④②③④⑤⑥⑦⑥⑧④②③⑨の順番に CNT 試料の精製作業を行った。

## 3.2 精製度の解析

### 3-2-1. 熱重量解析 (Thermal Gravity Analysis, TGA)

バッキーペーパー状にした精製後の CNT 試料を、マイクロ熱重量測定装置（島津製作所, TGA-50）の試料セルに入れて、10°C/min の上昇温度で 1000°C まで加熱することで、触媒金属不純物の残留量の測定をした。測定結果が Fig.3-3 のグラフで、黒線が CNTφ2.0nm（eDIPS）元試料、黄線が“超遠心処理”により精製した CNT 試料、緑線が“塩酸＋超遠心処理”により精製した CNT 試料で示した、それぞれの TG 曲線である。

Fig.3-3 より、精製処理を施した 2 つの CNT 試料では、CNT 元試料と比べて、残留量の減少が確認できる。残留物は、触媒金属と除去しきれなかった界面活性剤であると考えられる。“（Ⅰ）塩酸＋超遠心処理”と“（Ⅱ）超遠心処理”の 2 つの精製手法で得られた精製試料で、300～500°C の温度領域に観られる。この質量 10% 程度の減少は、残留した界面活性剤 DOC によるものと考えられるが、共に触媒金属の除去ができたものと考えられる。同程度の精製度が見込まれる 2 つの手法だが、精製方法の工程が少なく、やや不純物の残留量が少ない“（Ⅱ）超遠心処理”の方法が、本研究の内包実験に適していると考えた。



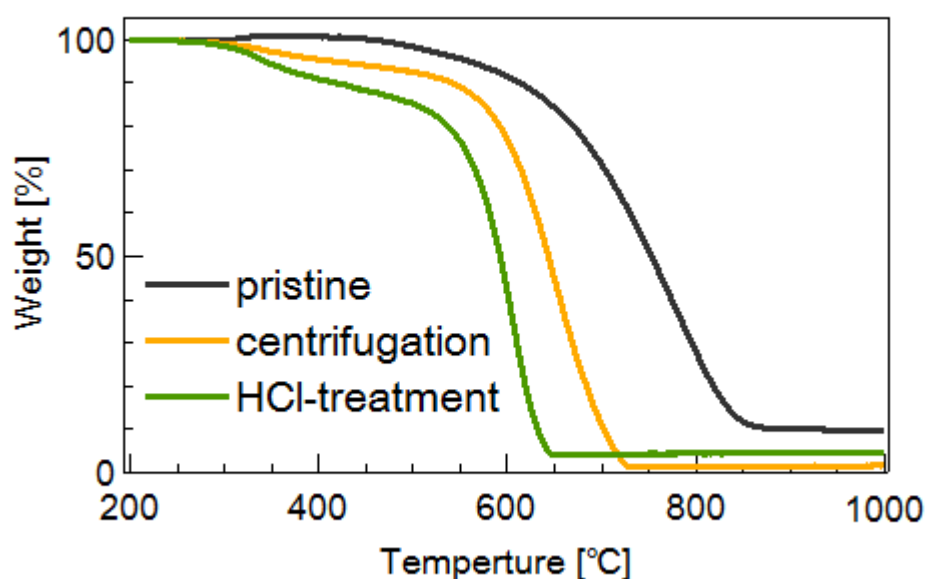


Fig.3-3 精製処理を施した CNT 試料の TG 曲線。大気中で、10°C/min の上昇温度で 1000°C まで加熱したときの試料質量を測定した。200°C 到達時の質量を 100%として規格化している。900°C 到達時で、Pristine 試料～10.2%, Centrifugation 精製試料～1.56%, HCl 精製試料～4.52%の残留率であった。

### 3-2-2. 磁化測定

“(Ⅱ) 超遠心処理”の方法により得た精製 CNT 試料を、磁化測定により CNT 由来の反磁性の観測を行った。CNT 由来の反磁性は、その磁性モーメントは小さいため、金属不純物の付着など、注意してサンプリングする必要がある。本研究では、内包複合系を含め、Fig.3-4 の写真のように、市販のストローを 2 本使用し、CNT のバッキーペーパー試料を間に挟むように固定して、ロッドに繋ぎ測定した。

Fig.3-5(a)のグラフは、精製前後の CNT 試料を 300K 時の磁化モーメントの磁場依存を測定したもので、赤線が精製前、緑線が精製後のものである。精製前に現れている強磁性のヒステリシス幅が、精製後には減少しており高磁場側でモーメントが負の値となっている。

また、(b)のグラフは精製後の CNT 試料の磁化の温度依存を測定したものである。負のモーメント値で、温度に対しての変化の少ない、反磁性の特有の振る舞いを示した。



Fig.3-4 バッキーペーパー状の CNT の試料の磁化測定に用いた手法。2 本のストローで、ペーパー試料を挟み固定して、磁化測定を行った。



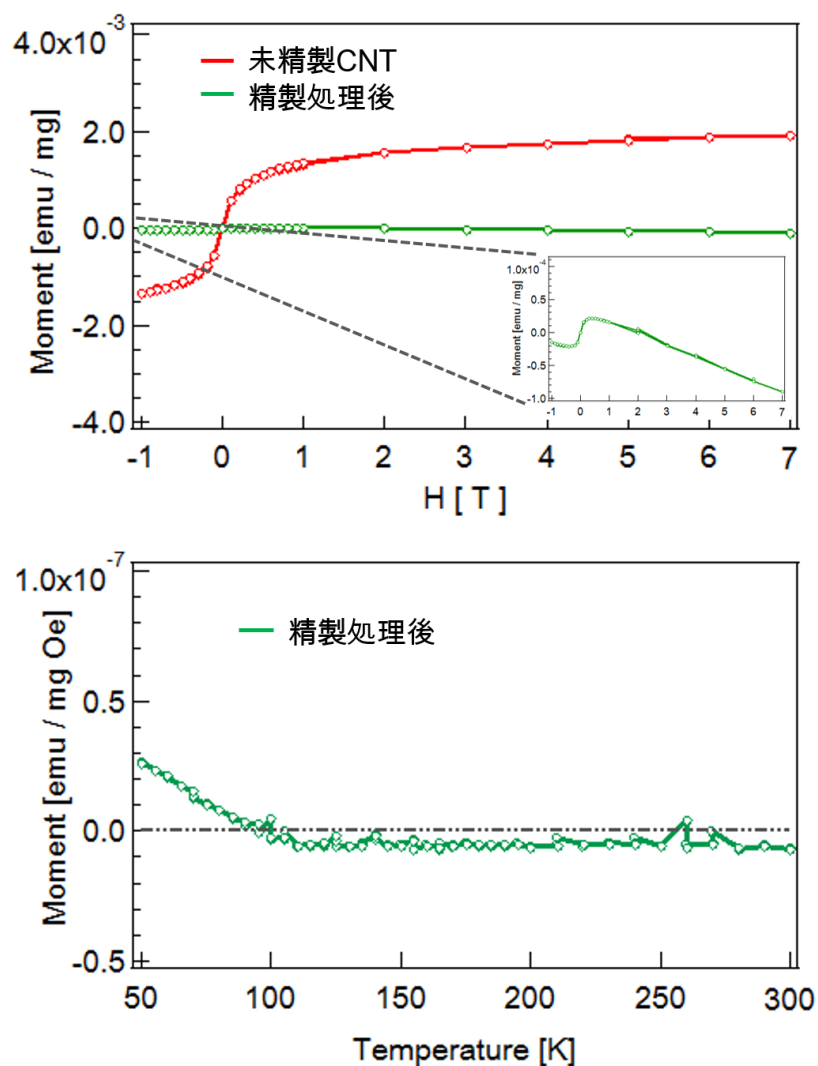


Fig.3-5 精製処理前の直径 2.0nm の CNT 試料(赤線)と精製処理後の直径 2.0nm の CNT 試料(緑線)の磁化モーメントの印加磁場依存(a)、温度依存 (b) のグラフ。  
精製処理後の試料では、未処理のものでは観測できなかった反磁性成分が観測できた。

これらの測定結果は、直径 2.0nm の CNT (eDIPS) を精製したものであるが、同様の精製手法で得られた直径 1.4nm の CNT (ArcSO) に関しても、反磁性の振る舞いを観測することができた。直径に関係なく、“(Ⅱ) 超遠心処理”の方法で、反磁性の観測ができる程に精製することができた。CNT 内包分子複合系の磁化測定では、同方法の精製処理を施した CNT 試料に、内包処理を行った試料で測定する。

## 第4章 気相法による内包実験

本研究では、数種類の内包手法と内包試料を用いて、内包実験を行った。内包手法は、気相法で代表的な方法で昇華法と呼ばれる、ガラス管内に粉末試料と CNT を入れて真空状態で封じ切りし、長時間加熱して粉末試料を昇華させることで CNT 内に内包させる方法(昇華法)、また、溶媒を用いた方法の液相法では、分子が満たされた溶媒中で超音波処理して内包させる超音波法と、溶媒を沸騰させて還流させながら内包させるリフラックス法の 3 種類を用いた。これらの方法は、CNT への内包実験で知られている手法であり、昇華法・リフラックス法に関しては、本研究室の先行研究でも用いられている[14][16]。

また、鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (phen ; 1, 10-phenanthroline, FPhN) の内包実験と共に、内包技術の習得の為に、CNT 内包が報告されている標準試料のフラーレン ( $\text{C}_{60}$ ) と フェロセン ( $\text{FeCp}_2$ , Cp ; cyclopentadienyl,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ) 分子の内包実験にも取り組んだ[14][17]。本研究で行った、内包手法・試料・CNT の組み合わせを Table4-1 に示した。

はじめに、内包実験で広く用いられている昇華法で、標準試料である  $\text{C}_{60}$  と  $\text{FeCp}_2$  により、内包技術の習得をした後に、FPhN の内包実験を行った。そして、Raman 分光測定・SQUID を用いた磁化測定・透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) による観測とエネルギー分散型 X 線分散型 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX) により、内包処理前後の試料を測定・観察することで、内包評価を行った。

Table 4-1 内包実験で用いた、内包手法・内包試料・CNT の直径の組み合わせ。

	昇華法	超音波法	リフラックス法
標準試料 : フラーレン / $\text{C}_{60}$	$\phi 1.4$	—	—
標準試料 : フェロセン / $\text{FeCp}_2$	$\phi 1.4$	—	—
Fe錯体 / $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$	$\phi 1.4, \phi 2.0$	$\phi 2.0$	$\phi 2.0$

$\phi 1.4, \phi 2.0$  = 直径 1.4nm, 2.0nm の CNT.

本章では、1 節で昇華法による実験の説明をし、2 節で  $\text{C}_{60}$  と  $\text{FeCp}_2$  分子の内包実験について、実験方法と内包評価の結果を述べ、3 節で FPhN 錯体の内包実験について、実験方法と内包評価の結果を示す。

## 4.1 内包の実験方法

### 4-1-1. 試料準備

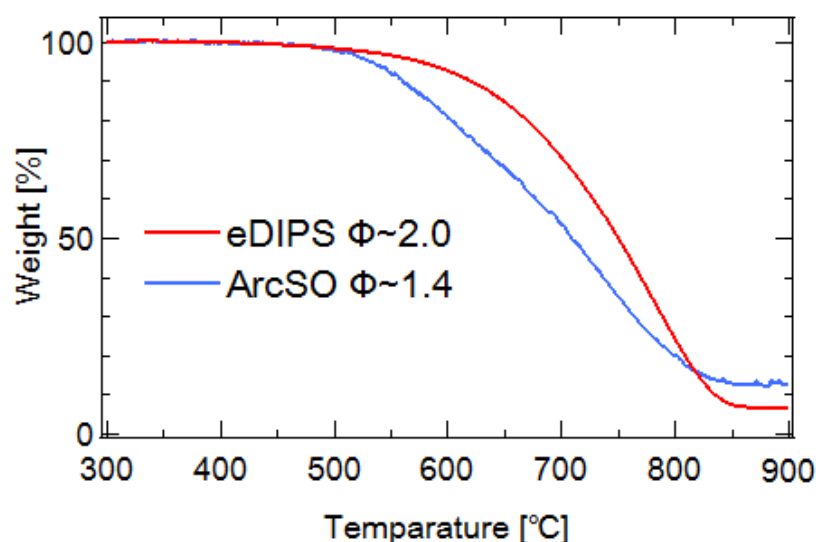


Fig.4-1 CNTのTGA曲線。CNTのキャップを開けるために、質量が10~20%程度減少するのに、それぞれの直径に適した温度まで加熱処理を行う。

CNTの先端は、キャップと呼ばれる、フラーレンの半球状の層により、閉じられている。CNTへの分子内包を容易にするために、キャップを開ける作業を行う必要がある。Fig.4-1は、マイクロ熱重量測定装置にて直径1.4nm, 2.0nmのCNT試料、それぞれのTG曲線である。CNTのキャップは、総質量の1~2割程を占めていると考えられ、Fig.4-1のTG曲線を参考に、大気中で、質量10~20%の減少する温度まで加熱することでCNT試料の焼却作業を行った。バッキーペーパー状のCNT試料を石英ボードの上に乗せ、卓上マッフル炉（株式会社デンケン, KDF-P70）の中で室温から照準温度まで10°C/minで温度上昇させた後に、内包実験を行った。

### 4-1-2. 昇華法

石英管の中に、内包分子の粉末と加熱処理したCNTをFig.4-2の写真のように入れ、油回転・油拡散真空ポンプシステム（大亜真空株式会社, 回転ポンプ；CRP-50, 拡散ポンプ；DPF-2ZA）にて、ガラス管内を $10^{-4}$ Paほどまで真空を引いてから、バーナーでガラス管を炙ることで封じ切り作業を行う。封じ切ったガラス管を卓上マッフル炉にて、

加熱プログラムを設定して一定温度で分子を昇華させ、気体状態として内包させる。

室温まで冷えた後に、ガラス管から試料を取り出し、有機溶媒にてワッシング作業を行った。このワッシング作業は、CNT チューブ内に内包されずに壁面に付着した分子を除去する過程で、分子が溶解する溶媒を使用し、超音波分散・減圧濾過を行い、濾過液が無色になるまでこの作業を繰り返した。2節の  $C_{60}$  と  $FeCp_2$  分子の内包実験については、既報の論文を参考に条件を決定した[14][17]。3節の  $FPhN$  錯体の内包実験では、試料粉末の昇華温度の条件探索を行うことで、実験条件を決定した。



Fig.4-2 封じ切り後のパイレックス管。右側に内包試料粉末、中央に CNT バッキーペーパー、試料が混ざること防ぐために仕切りに石英綿が入っている。この状態で加熱することで、内包処理を施す。

## 4.2 $C_{60}$ ・ $FeCp_2$ 分子の昇華法による内包実験

### 4-2-1. 内包手順

Table.4-2 昇華法による内包実験条件。

内包分子	ガラス管	昇華温度	ワッシング溶媒	DW育成温度・時間
$C_{60}$	石英管	600°C	トルエン	1200°C, 18時間
$FeCp_2$	パイレックス管	150°C	メタノール	600°C, 2時間

昇華温度により、使用するガラス管を区別する必要がある。

$C_{60}$  と  $FeCp_2$  分子内包の実験条件を Table2 に示した。キャップを開けた直径 1.4nm の CNT 試料と粉末試料をガラス管内に閉じ込め、マッフル炉にて  $C_{60}$  分子では 24 時間の加熱処理を 2 回、 $FeCp_2$  分子では、24 時間の加熱処理を 1 回行い、粉末試料を昇華させた。ガラス管を割って、CNT 試料を取り出し、有機溶媒でワッシング作業を行った。

#### 4-2-2. Raman 分光法

内包処理をした CNT 試料をバッキーペーパー状にして、Raman 分光法により測定を行った。Fig.4-3 は  $C_{60}$  を内包させた試料の Raman スペクトルである。内包処理前の CNT 試料には観られなかった  $1465\text{cm}^{-1}$  にラマンピークが観察された。これは  $C_{60}$  分子特有の振動モードである  $A_g(2)$  モードに由来するラマンピークであり、CNT 内部に  $C_{60}$  分子が存在していることが示唆される。

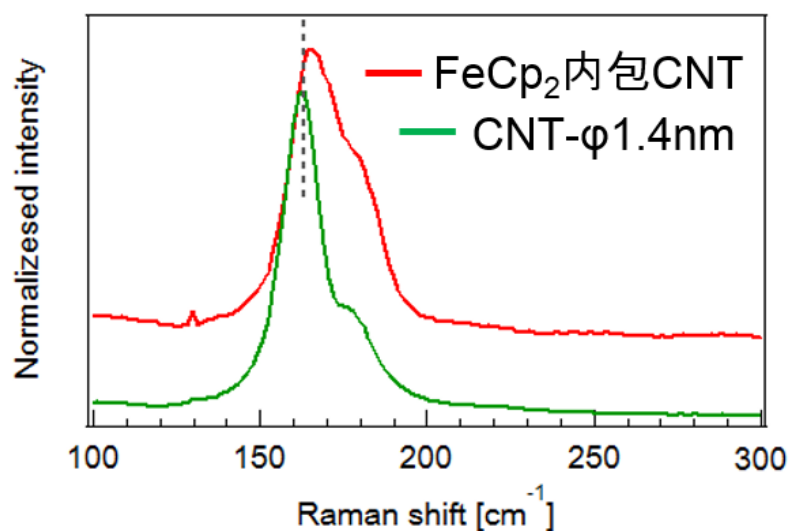


Fig.4-4 励起波長 488nm の  $\text{FeCp}_2$  分子内包処理前後の CNT の Raman スペクトル。  
赤線が  $\text{FeCp}_2$  分子内包 CNT 試料、緑線が CNT 元試料。

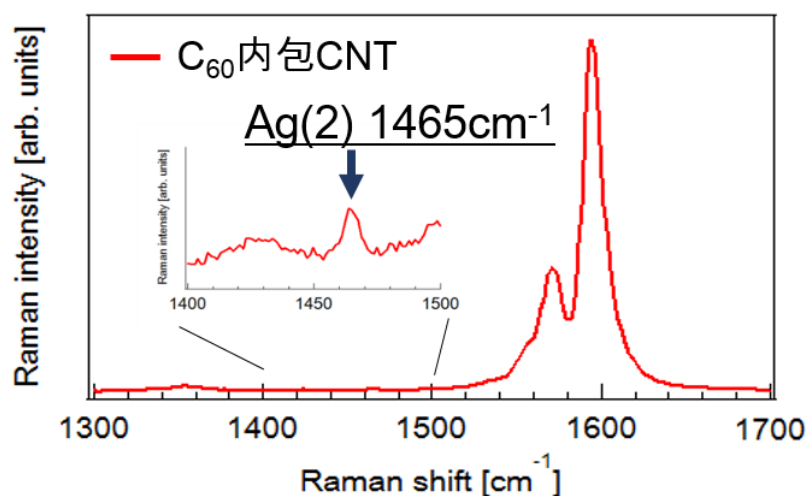


Fig.4-3 励起波長 488nm の C<sub>60</sub> 分子内包 CNT の Raman スペクトル。

ま

た、Fig.4-4 は FeCp<sub>2</sub> 分子の内包処理前後の Raman スペクトルである。緑線が内包処理前の CNT 試料、赤線が内包処理後の CNT 試料をそれぞれ測定したスペクトルである。FeCp<sub>2</sub> 分子を内包させた CNT 試料では、RBM のラマンピークが高エネルギー側へアップシフトしていることがわかる。FeCp<sub>2</sub> 分子が CNT 内部に束縛された相互作用により、チューブ直径に変化が生じたことが分かる[15]。

#### 4-2-3. Double-wall 育成

分子の内包処理を施した試料を、さらに真空下にて加熱処理することで、CNT 内部に新たにチューブを形成して、二層ナノチューブ (double wall carbon nanotube, DWCNT) への育成が為されることが知られている[11]。これは、束縛された内包分子の構造が壊れ、隣り合ったものの炭素原子どうしで再結合し、チューブ状に再構築される現象で、内包実験において分子内包の確認に用いられる手法でもある。

Fig4-5 は、C<sub>60</sub> 分子内包 CNT 試料を、セラミック電気炉にて、 $\sim 10^{-4}$ Pa 程度の真空下にて 1200°C で 18 時間、加熱処理した前後での Raman スペクトルである。青線が加熱処理前、赤線が加熱処理後の C<sub>60</sub> 分子内包 CNT 試料で、新たな RBM-peak が 310cm<sup>-1</sup> 付近に確認できる。これは、内包されていた C<sub>60</sub> 分子の構造が壊れ、チューブ状に再形成したものによる変化と考えることができる。また、内部空間にチューブが形成されたことで、外側のチューブの直径にも変化が生じていることが、170cm<sup>-1</sup> 付近の RBM ピークのシフトから示唆される。

また、FeCp<sub>2</sub> 分子内包 CNT 試料でも同様に、真空下で 600°C、2 時間の加熱処理を行い、得られた Raman スペクトルが Fig.4-6 である。赤線が加熱処理後の FeCp<sub>2</sub> 分子内包 CNT

試料、緑線は CNT 元試料のスペクトルである。内包された  $\text{FeCp}_2$  分子由来の RBM ピークが  $302\text{cm}^{-1}$  付近に観測された。また Fig.4-4 のグラフで、 $\text{FeCp}_2$  分子が内包されたことで観察できた外側チューブの RBM ピークシフトが、Fig.4-6 より  $170\text{cm}^{-1}$  付近の外側チューブの RBM ピークのシフトは確認できなかった。これは、内包された  $\text{FeCp}_2$  分子由来のチューブが内部空間で育成される過程で、外側チューブの直径は、内包処理前の直径と、同程度の大きさに復元されることが考えられる。

これらの標準試料の  $\text{C}_{60}$  と  $\text{FeCp}_2$  分子の内包実験より、内包技術の習得ができた。また、内包評価を、Raman 分光法により得られるチューブ直径に依存する RBM ピークのラマンシフトから考察できることが分かった。これらの手法をもとに、FPhN 錯体の内包実験を試みた。

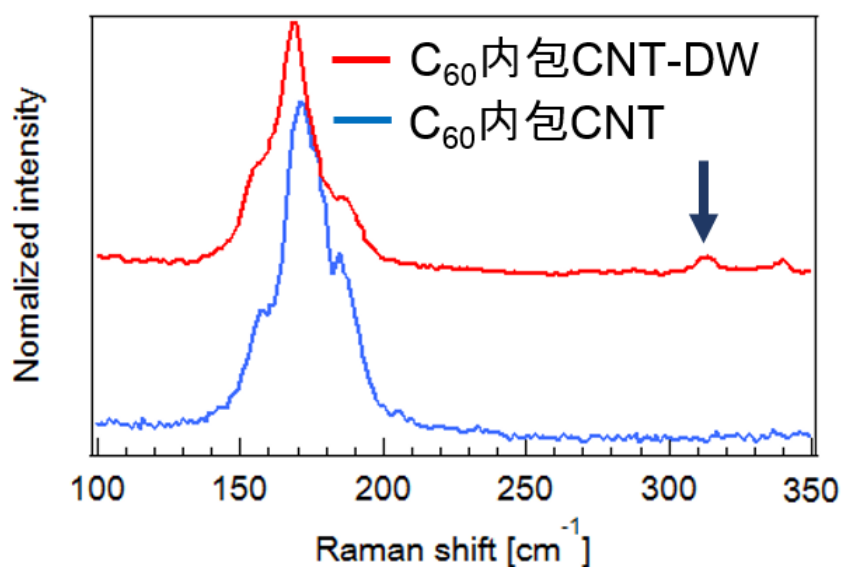


Fig.4-5 ラマン・原子間力・近接場光学顕微鏡（Witec, ALPHA300 RAS）を用いた励起波長  $532\text{nm}$  の  $\text{C}_{60}$  分子内包 CNT の DW 形成前後の Raman スペクトル。赤線が DW 形成後、青線が加熱処理前の CNT 試料。

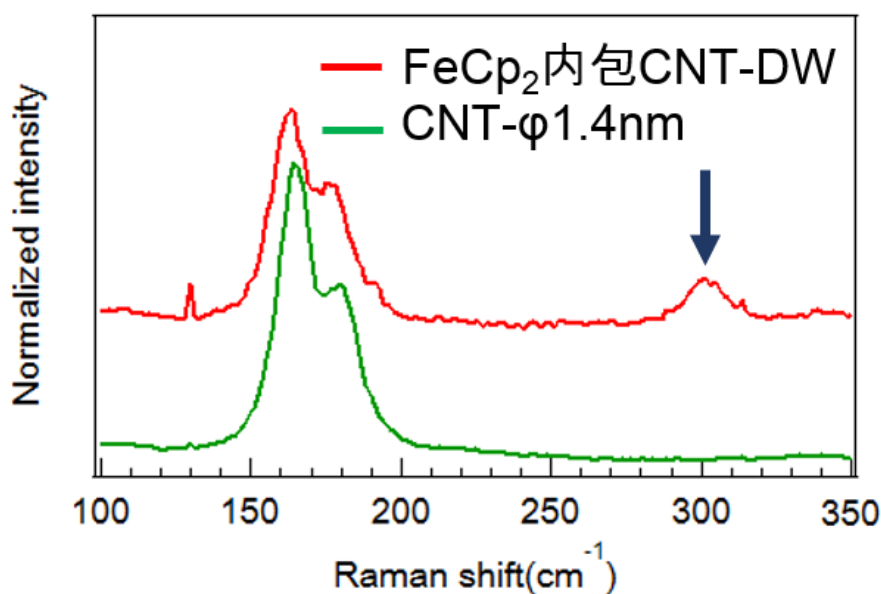


Fig.4-6 励起波長 488nm の FeCp<sub>2</sub> 分子内包 CNT の DW 形成前後のラマンスペクトル。赤線が DW 形成後の FeCp<sub>2</sub> 分子内包 CNT 試料、緑線が CNT 元試料。

### 4.3 Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> 錯体の昇華法による内包実験

C<sub>60</sub>, FeCp<sub>2</sub> 分子の内包手法を基に、スピントロニクス錯体である FPhN 錯体の内包を試みた。分子の大きさは、およそ 1.1nm で C<sub>60</sub> 分子と同程度の大きさで、CNT への内包は可能であると考えられる。まず、FPhN 錯体粉末の適した昇華温度を調べるため、石英管に FPhN 錯体粉末を入れて、真空状態で封じ切りした後に、マッフル炉でさまざまな加熱温度で粉末試料を昇華させて、石英管内の沈着具合を観察した。

Fig.4-7 は 250℃で 6 時間の加熱条件で行ったときの石英管の加熱前後の写真である。加熱後の赤丸の部分に、紫色の沈着が薄く見られた。粉末試料が昇華して、綿の仕切りを通過して反対側へと移動したのと考えられる。また、同様に 400℃で加熱したときには、粉末が黒く変色してしまい、構造が壊れてしまうことが確認された。よって、FPhN 錯体の昇華法による内包は、250℃の昇華温度で行うことが適していると考えた。



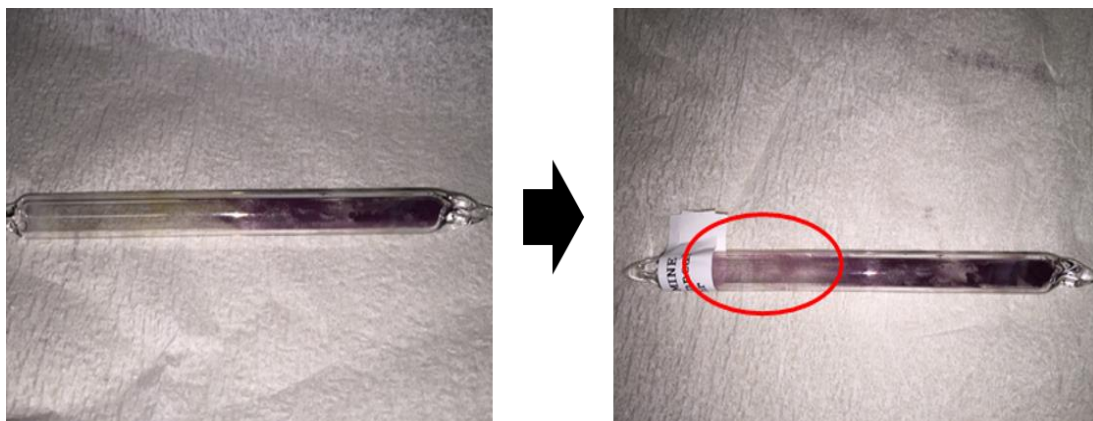


Fig.4-7 FPhN 粉末を石英管内に真空状態で封じ切りして、 $250^{\circ}\text{C}$ で 6 時間加熱処理した、加熱前後での石英管の写真。粉末があるところから仕切りの綿を超えて反対側の赤丸枠内に紫色の沈着が観察できる。

#### 4-3-1. 内包手順

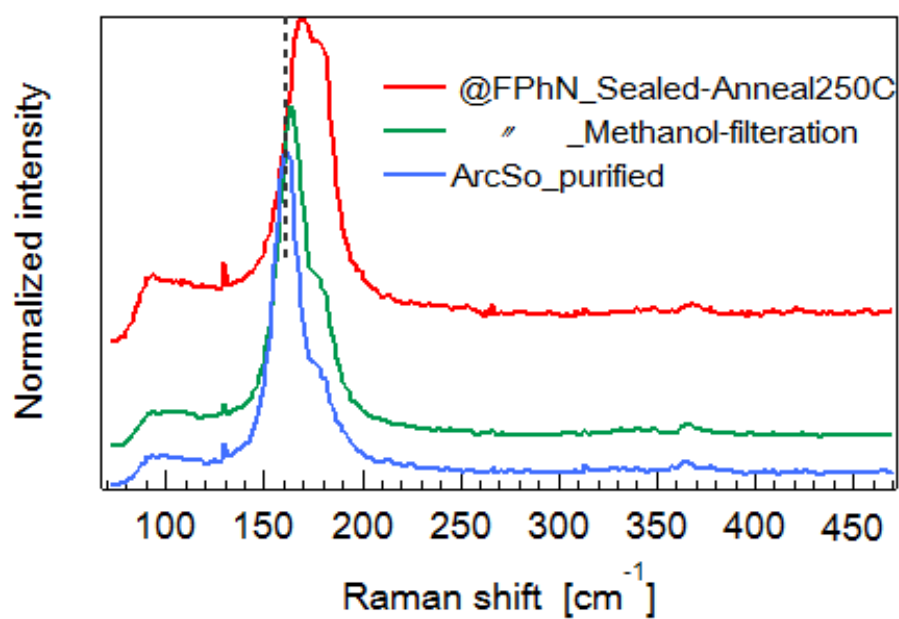
FPhN 錯体の内包実験には、直径  $1.4\text{nm}$ 、 $2.0\text{nm}$  の精製処理した CNT 試料を使用した。 $\text{C}_{60}$  と  $\text{FeCp}_2$  分子の内包実験と同様に、キャップを開けた、バッキーペーパーCNT 試料と、FPhN 粉末を共に石英管内に入れ、 $\sim 10^{-4}\text{Pa}$  程度まで真空を引き、封じ切りを行った後、マッフル炉にて  $250^{\circ}\text{C}$ 、24 時間加熱処理することで、FPhN 粉末を昇華させ、メタノールでワッシングを行った。

内包処理後の CNT 試料で、Raman 分光測定、SQUID による磁化測定、TEM を用いた EDX による元素分析で、内包評価を行い、考察した。

#### 4-3-2. Raman 分光法

FPhN 錯体内包 CNT 試料を、メタノールによりワッシング作業する前後の試料で、Raman 分光法の測定を行った。Fig.4-8 が直径  $1.4\text{nm}$  の CNT 試料、Fig.4-9 が直径  $2.0\text{nm}$  の CNT 試料の Raman スペクトルグラフである。赤線が内包処理した FPhN 錯体内包 CNT 試料、緑線がワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料、青線が CNT 元試料をそれぞれ測定したスペクトルである。直径  $1.4\text{nm}$ 、 $2.0\text{nm}$  の CNT 試料で共に、RBM のピークシフトが確認された。内包処理後のワッシング作業の前後で、RBM のラマンシフトに変化はあるが、CNT 元試料と比較して  $3\sim 4\text{cm}^{-1}$  程のアップシフトが観測された。

この結果から、ワッシング前後の RBM のピークシフトは、チューブ外側に吸着した錯体分子が除去されたことによるものだと考えられる。また、ワッシング作業後においても、内包させた CNT 元試料の RBM から、RBM のピークシフトが確認できることから FPhN 錯体の内包が為されたと考えられる。



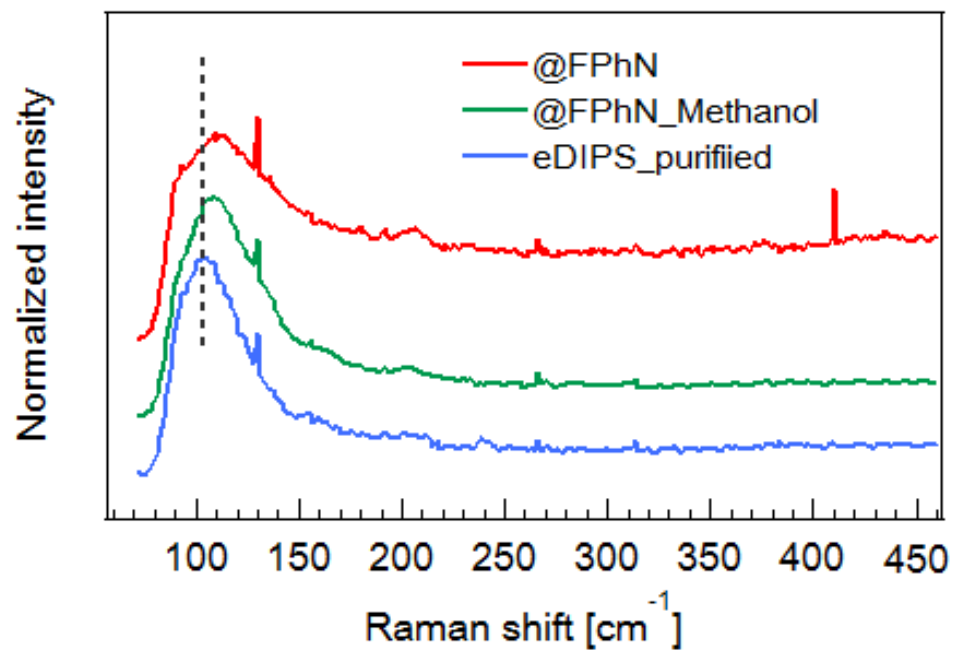


Fig.4-9 励起波長 488nm の FPhN 錯体内包 CNT 試料の Raman スペクトル。  
赤線 ; FPhN 錯体内包 CNT 試料  
緑線 ; ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料  
青線 ; CNT 元試料 (eDIPS ; 直径 2.0nm)

### 4-3-3. 磁化測定

Raman 分光法により、FPhN 錯体の内包が示唆される CNT 試料の磁性について、第 3 章で CNT 試料の磁化測定を行った時と同様な手法で、FPhN 錯体内包 CNT 試料をバッキーペーパー状に作成し、2 本のストローで挟むことで固定し、磁化測定を行った。

Fig.4-10 のグラフは、直径 1.4nm の CNT 試料へ FPhN 錯体を内包させて、ワッシング作業前の試料を測定した磁化モーメントの温度依存性である。赤線が内包処理した FPhN 錯体内包 CNT 試料、青線が精製した CNT 元試料の磁化モーメントである。紫線は、赤線から青線を差し引いたモーメント値で、CNT 内部の内包錯体分子とチューブ外側に吸着した錯体分子の重ね合わせであると考えることができる。紫線の振る舞いから、チューブ外側に吸着した錯体分子が 3 次元自由空間での常磁性—反磁性転移と同じ振る舞いを示していることが分かる。

また、同様に Fig.4-11 は、ワッシング後の FPhN 錯体内包 CNT 試料の磁化モーメント温度依存性を測定したものである。緑線がワッシング後の FPhN 錯体内包 CNT 試料、青線が精製した CNT 元試料の磁化モーメントである。桃色の線は、緑線から青線を差し引きしたもので、CNT 内部の内包分子のみの磁化モーメントであると考えられる。桃色の線の振る舞いは、青線の CNT 元試料に比べて、やや常磁性成分が強まっているが、ワッシング前で観測された磁性転移の振る舞いは観測されなかった。この振る舞いは、ワッシング作業によりチューブ外側に吸着した錯体分子が除去できたことによる変化であるが、内包された錯体分子が CNT 内部空間に束縛されたことによる転移の消滅という点は、明確に言及することはできない。

さらに、直径 2.0nm の CNT 試料へ FPhN 錯体を内包したもので、同様に磁化モーメントの温度依存を測定したものが、Fig.4-12 のグラフである。赤線が内包処理した FPhN 錯体内包 CNT 試料、青線が精製した CNT 元試料の磁化モーメントである。ワッシング前の試料で、磁性転移は観測されなかったが、これはサンプリングの過程で CNT 試料への試料粉末の付着を極力抑えられたことで、チューブ外側に吸着した錯体分子量が少なくなったことが要因で、CNT 試料の直径に依存した結果ではないと考えられる。

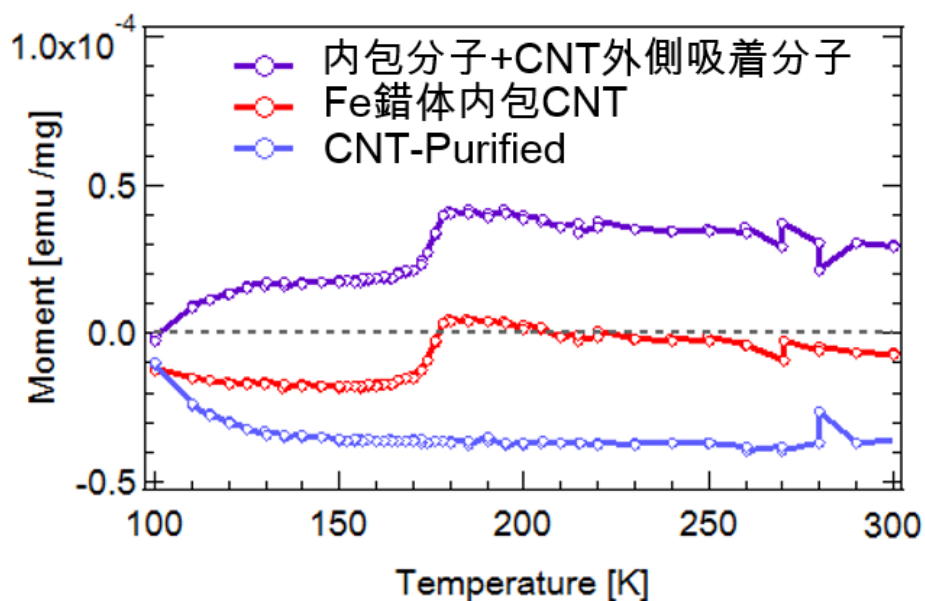


Fig.4-10 ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料を 3T の磁場印加下で測定した磁化モーメントの温度依存性。

紫線；CNT 内部の内包錯体分子とチューブ外側の吸着錯体分子の重ね合わせ

赤線；ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料

青線；精製した直径 1.4nm の CNT 元試料

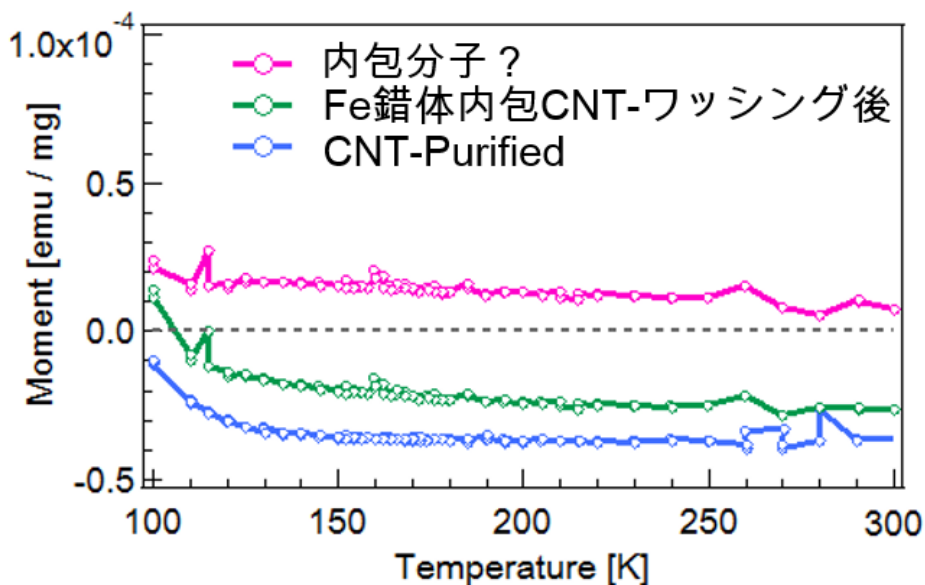


Fig.4-11 ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料を 3T の磁場印加下で測定した磁化モーメントの温度依存性。

桃線；CNT 内部の内包錯体分子と考えられるもの

緑線；ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料

青線；精製した直径 1.4nm の CNT 元試料。

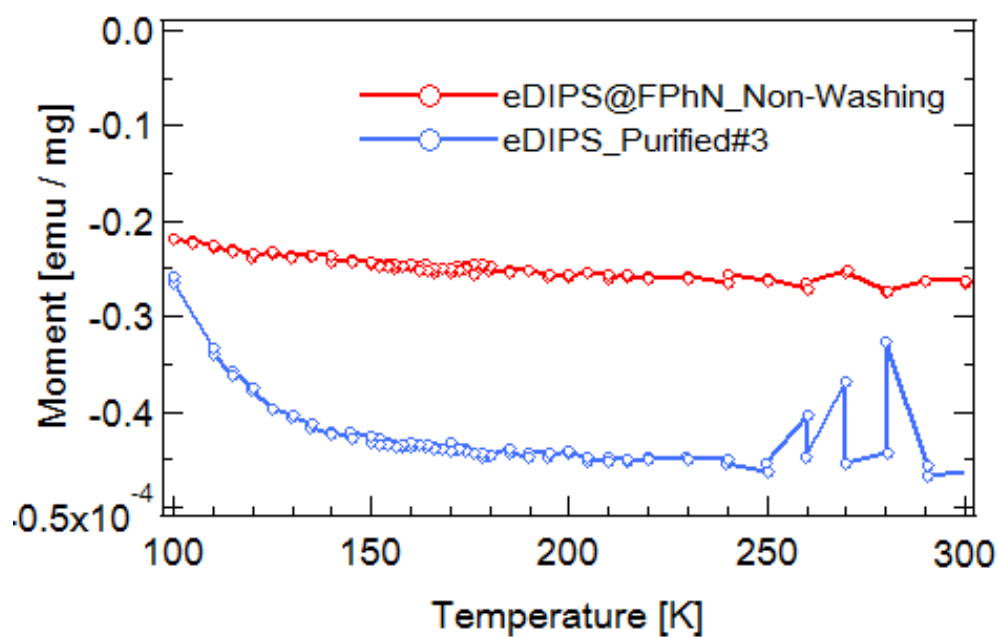


Fig.4-12 ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料を 3T の磁場印加下で測定した磁化モーメントの温度依存性。

赤線；ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料

青線；精製した直径 2.0nm の CNT 元試料

#### 4-3-4. TEM を用いた EDX による元素分析

FPhN 錯体内包 CNT 試料の磁化測定で、不明瞭な点があり、内包分子由来の磁性に関して、的確な考察をすること至らなかった。そこで磁化測定で得られた振る舞いが、内包分子由来の寄与であるか考察するため、TEM を用いた EDX による元素分析を行った。

CNT 試料をバスタイプの卓上超音波洗浄機にて有機溶媒中に分散し、Fig.4-13 の写真の銅製試料グリッドの網に、その溶液をパスツールで 1,2 滴滴下した。真空乾燥器にて、1 時間以上乾燥させ、有機溶媒を蒸発させた後に、TEM のサンプルロードに装着した。

Fig.4-14 に TEM 像と EDX スペクトルの測定結果を示した。(a) ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料と、(b) ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料は、2-プロパノールに分散、(c) 精製した eDIPS 元試料はメタノールに分散して滴下した試料を測定した。(b) の TEM 像より、ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料では、チューブ表面に錯体分子らしきものが吸着していることが確認できる。EDX スペクトルにおいても、微量であるが、FPhN 錯体由来の S 原子と Fe 原子のシグナルが観察できた。

ワッシング作業後 (a) の TEM 像では、チューブ外側に吸着した錯体分子が除去されていることが観ることができるが、CNT の内部空間の様子は分からない。EDX スペクトルでは、S 原子と Fe 原子のシグナルはほとんど得られなかった。この測定結果は、ワッシング前の試料でも FPhN 錯体分子由来のシグナルは微小であることから、内包錯体分子量が多く見込めないことが示唆され、内包された錯体分子量が微小な為に、FPhN 錯体由来のシグナルが得られなかったと考えられる。

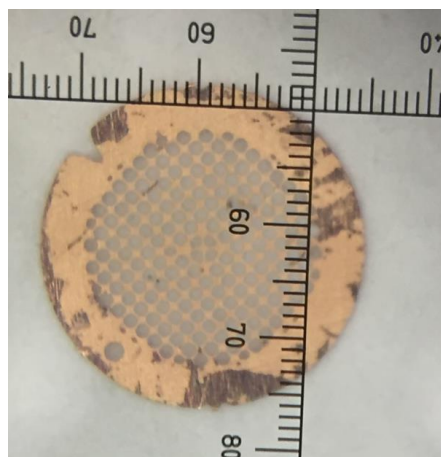


Fig.4-13 TEM での観察に用いる試料グリッド。網目の部分に試料を分散させた溶液を滴下した。

内包量が多く見込めなかった原因として、FPhN 錯体の昇華量の乏しさが挙げられる。構造変化することなく昇華する量が少ないために、CNT 内部に内包された錯体分子が微量となり、内包分子由来の磁性や、特性 X 線のシグナルを得ることに至らなかったと考えられる。そこで、錯体分子の内包量の向上を図るため、溶媒を用いた内包手法での FPhN 錯体の内包実験に取り組んだ。

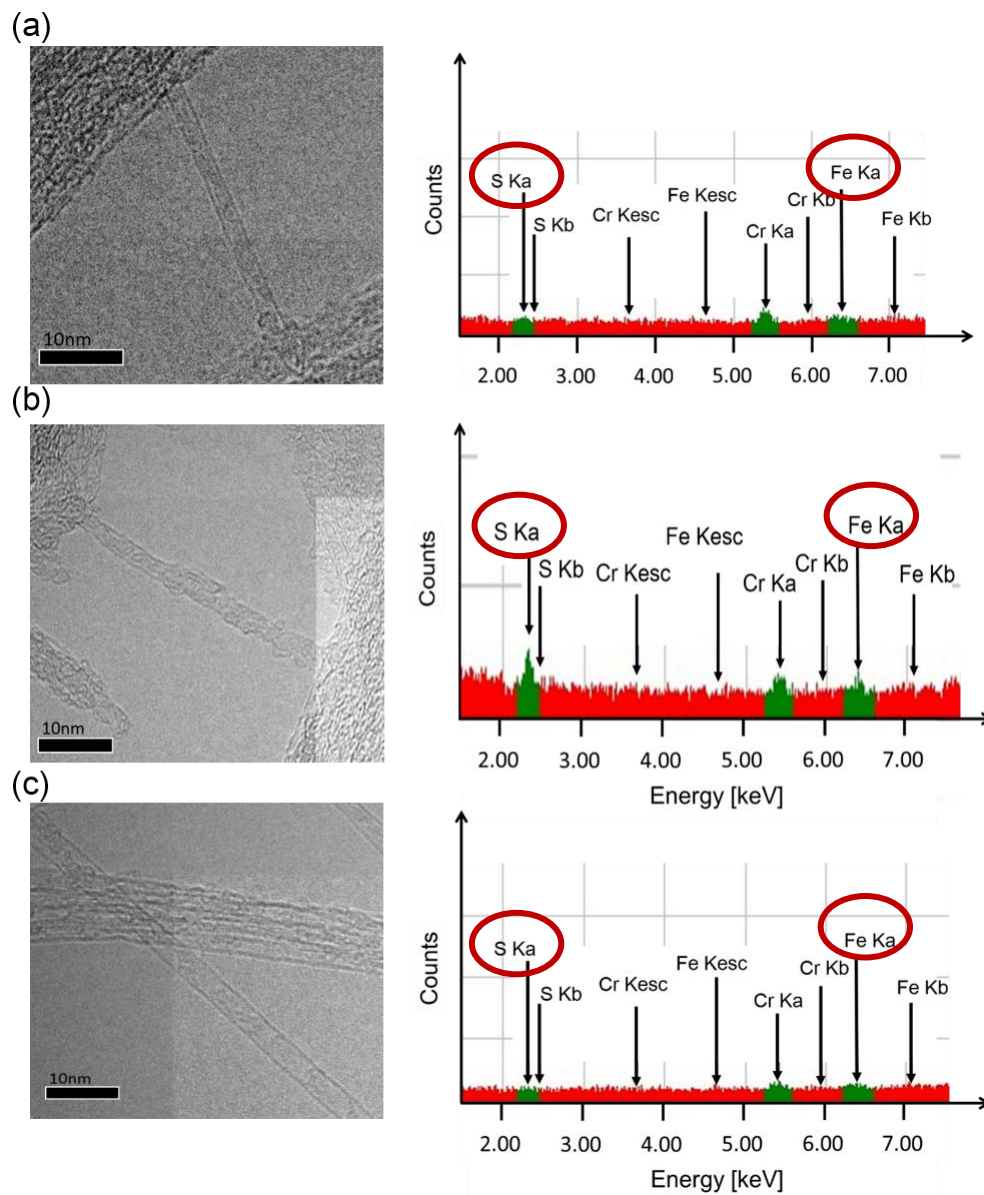


Fig.4-14 ワッシング前後の FPhN 錯体内包 CNT 試料の TEM 像と EDX スペクトル。

- (a) ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料
- (b) ワッシング作業前の FPhN 錯体内包 CNT 試料
- (c) 精製した eDIPS 元試料



## 第5章 液相法による内包実験

昇華法では、FPhN 錯体分子が高温に対して分子構造が壊れやすく、昇華量が少ないため、CNT 分子の内包量が多く見込めなかった。FPhN 錯体分子の内包量を向上させるため、錯体分子で満たされた溶媒を用いて CNT 内部に内包させる手法を用いて、FPhN 錯体の内包を試みた。溶媒を用いた方法では、超音波法とリフラックス法にて FPhN 錯体分子の内包実験を試みた。

本章では、1 節で超音波法・リフラックス法の内包手法を説明し、2 節で FPhN 錯体の内包実験について、実験方法と内包評価の結果を述べ、3 節では、直径 0.8nm の CNT 試料を用いて FPhN 錯体の内包実験について、実験方法と内包評価の結果を示す。

### 5.1 超音波法・リフラックス法

超音波法は、キャップを開けた CNT 試料を、内包分子試料で満たされた溶媒が入ったバイアル瓶の中に浸けて、Fig.5-1 (a) の写真のように、バスタイプの超音波洗浄機で 2 時間以上超音波処理を行った後に、昇華法と同様にワッシング作業を行った。

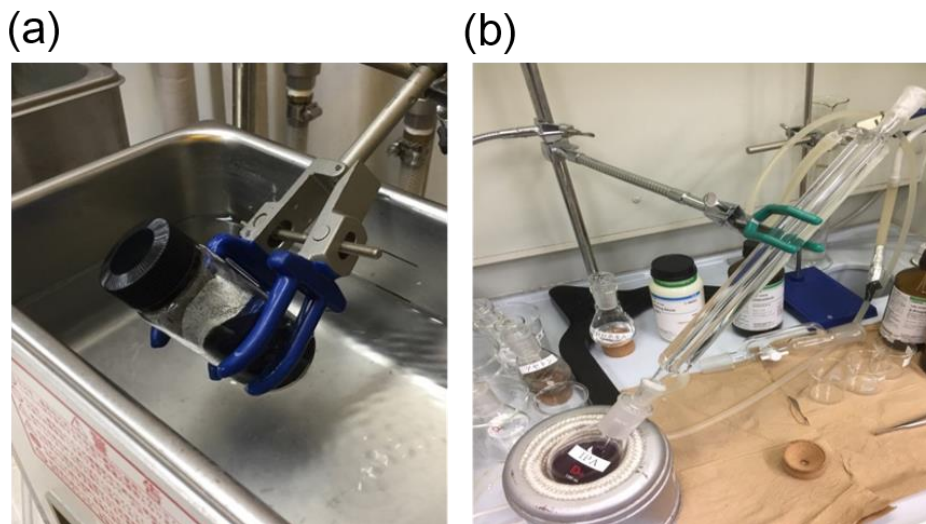


Fig.5-1 (a) 超音波処理による内包処理の様子 (b) 沸騰還流による内包処理の様子。

リフラックス法は、内包分子試料で満たされた溶媒の入った丸底フラスコに、キャップを開けた CNT 試料を入れて、Fig.5-1 (b) の写真のようにリービッヒ冷却器に繋いで、溶媒

を沸騰させ還流しながら、内包作業を行う。2 時間以上還流させた後に、ワッシング作業を行った。

## 5.2 $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ 分子の内包実験

### 5-2-1 $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$ 分子内包の準備

まず、FPhN 錯体を液相法での内包実験をする上で、用いる溶媒の選定を簡易的に行った。数種類の有機溶媒をバイアル瓶に用意し、FPhN 錯体粉末を 10mg 程度加えて、数秒超音波処理して分散させた後に放置して、その後の様子を観察した。Fig.5-2 は、24 時間経過した後に撮影した写真で、左から、アセトン・メタノール・エタノール・2-プロパノールのそれぞれ有機溶媒に FPhN 粉末を分散させたものである。2-プロパノール以外の有機溶媒では、溶液の色が赤色に変色している様子が観察できた。これは各有機溶媒との反応により、 $[\text{Fe(phen)}_3]^{2+}$  イオンが形成されており FPhN の構造変化が生じていると考えられる。2-プロパノールでは、粉末は溶解することなく沈殿していた。

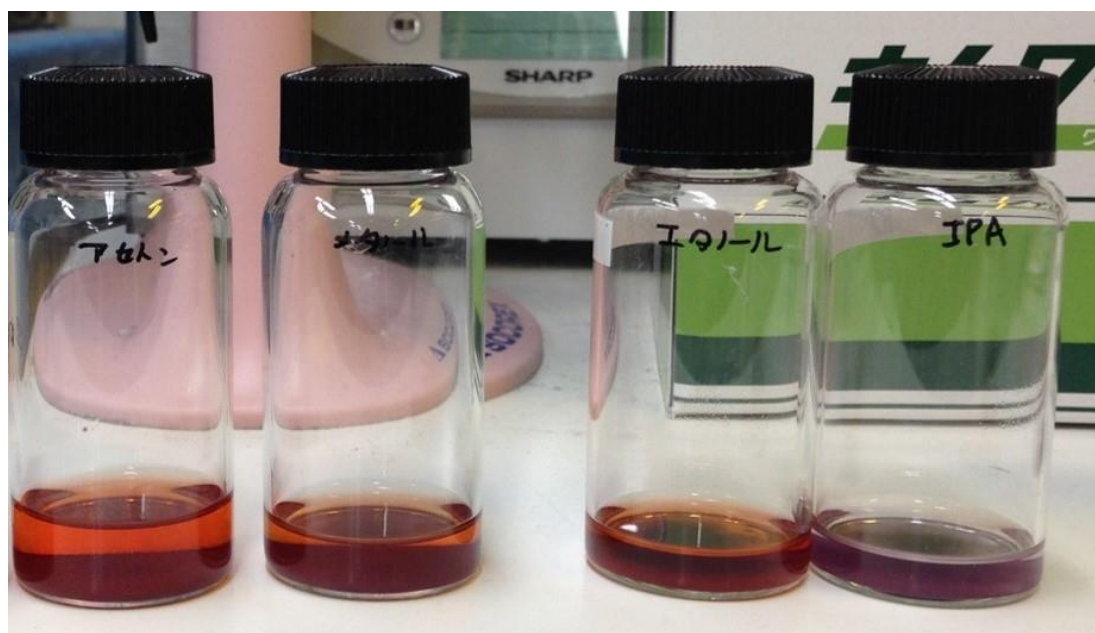


Fig.5-2 左側から、アセトン・メタノール・エタノール・2-プロパノールの溶媒に FPhN 粉末を分散させた後に放置して 1 日後の様子。

以下の結果により FPhN 錯体の超音波法とリフラックス法による内包実験で用いる溶媒には、2-プロパノールを採用した。2-プロパノールに FPhN 粉末試料を十分量加えて、分散させた後に、キャップの開けた直径 2.0nm の CNT 試料を入れて、各々の方法による内包処理を施した。その後、メタノールにてワッシング作業を行い、昇華法と同様に、Raman

分光測定、SQUID による磁化測定、TEM を用いた EDX による元素分析で、内包評価を行い、その考察をした。

### 5-2-2 Raman 分光法

超音波法により直径 2.0nm の CNT 試料に内包処理を施した FPhN 錯体内包 CNT 試料を、メタノールによりワッシング作業後のバッキーペーパー状の試料で、Raman 分光法の測定を行い、得られた Raman スペクトルが Fig.5-3 のグラフである。赤線がワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料、緑線が CNT 元試料である。昇華法と同様に、RBM のラマンピークの  $13\text{cm}^{-1}$  程度のアップシフトが確認された。昇華法での内包処理により得られた RBM のアップシフト量より、大きいピークシフトであり、内包量の向上が為されたと考えられる。

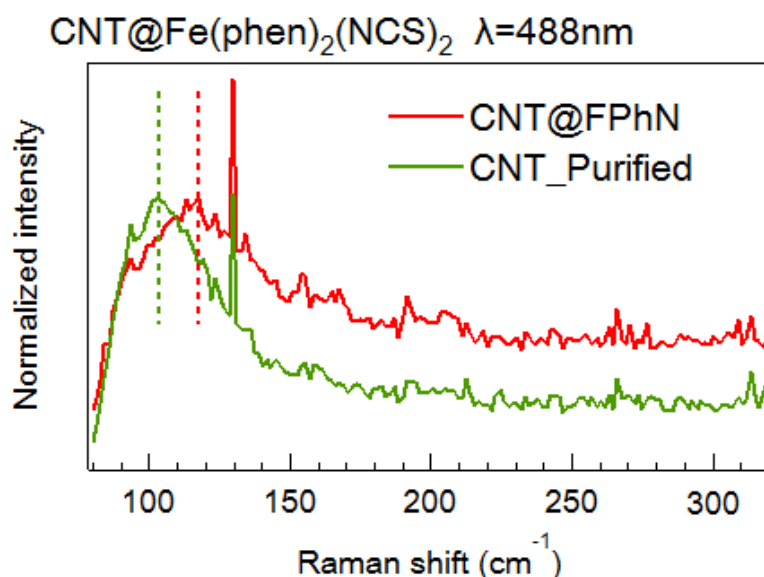


Fig.5-3 励起波長 488nm の FPhN 錯体内包 CNT 試料の Raman スペクトル。  
赤線 ; FPhN 錯体内包 CNT 試料、緑線 ; 精製した CNT 元試料

### 5-2-3 EDX・TEM による観察

Raman 分光法測定により、FPhN 錯体の内包量の向上が示唆された FPhN 錯体内包 CNT 試料を、TEM 像でのチューブ内部の観察と、EDX による元素分析にて FPhN 錯体由来のシグナルが観測されることを狙って測定を行った。

Fig.5-4 (a) は、超音波法により内包処理を施した FPhN 錯体内包 CNT 試料をメタノールに分散して、測定グリッドに滴下して、乾燥させた後に得た TEM 像である。Fig.5-4 (b) の CNT 元試料の TEM 像と比較すると、チューブ内部空間に分子らしきものが確認できる

が、ワッシング作業後に関わらず、チューブ外側の吸着分子も、まだ残留しているため

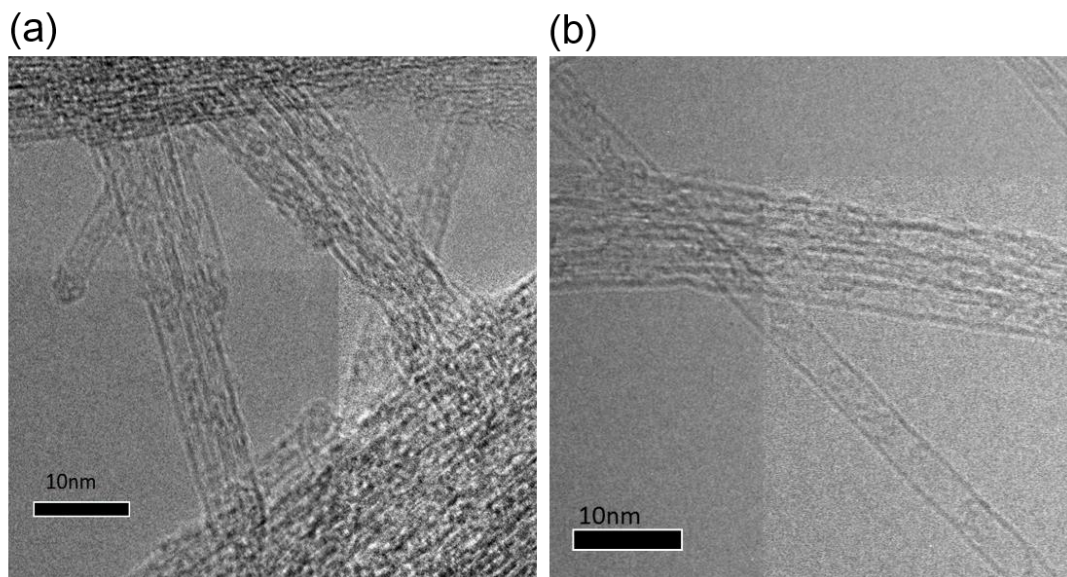


Fig.5-4 ワッシング後の FPhN 錯体内包 CNT 試料の TEM 像。

(a) ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料 (b) 精製した直径 2.0nm の CNT 元試料。

に明確な考察はできない。

また、同様の FPhN 錯体内包 CNT 試料を EDX による元素分析を行った。Fig.5-6 (a) は、同試料で得られた EDX スペクトルであるが、Fe 原子と S 原子の異常なシグナル強度比が観測された。Fig.5-5 より、FPhN 錯体の Fe 原子と S 原子の組成比は、1:2 である。Fig.5-6

(b) は FPhN 錯体粉末を 2-プロパノールに沈殿させた溶液を、試料グリッドに滴下・乾燥させて測定した EDX スペクトルであるが、Fe 原子と S 原子のシグナル強度比は、およそ 1:2 となっていることがわかる。

この測定結果から、メタノールによるワッシング作業により、FPhN 錯体の分子構造が壊れることで、異常なシグナル強度比が観測されたと考えられる。しかし、超音波法による内包手法は、内包量の向上が見込まれる反面、チューブ外側の吸着分子量が多いため、内包分子由来

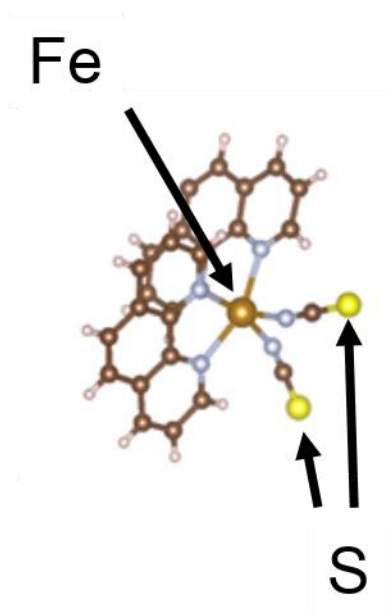


Fig.5-5 FPhN 錯体の分子構造。Fe 原子と S 原子の組成比は、1:2 となる。



のシグナルを同定することができない。

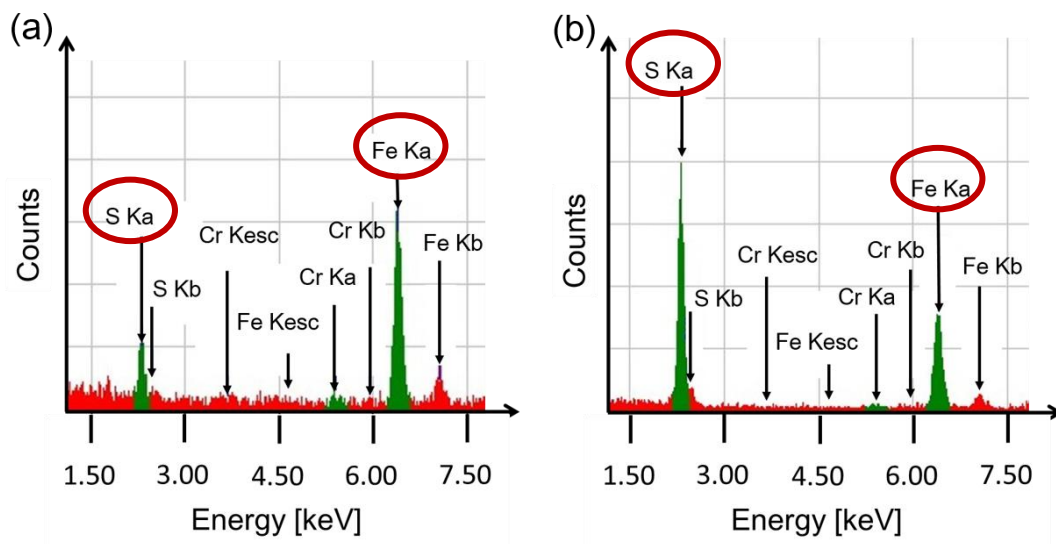


Fig.5-6 ワッシング後の FPhN 錯体内包 CNT 試料の EDX スペクトル。

(a) ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料。(b) FPhN 錯体の沈殿。

また、Fig.5-7 (a) はリフラックス法による内包処理を施した FPhN 錯体内包 CNT 試料の TEM 像で、チューブ外側の吸着分子がほとんど無いことが観察できる。また、Fig.5-7 (b) は同試料の EDX スペクトルであるが、Fe 原子と S 原子のシグナルが微量であることから、チューブ壁面の吸着分子量を大きく減らすことができたと考えられる。

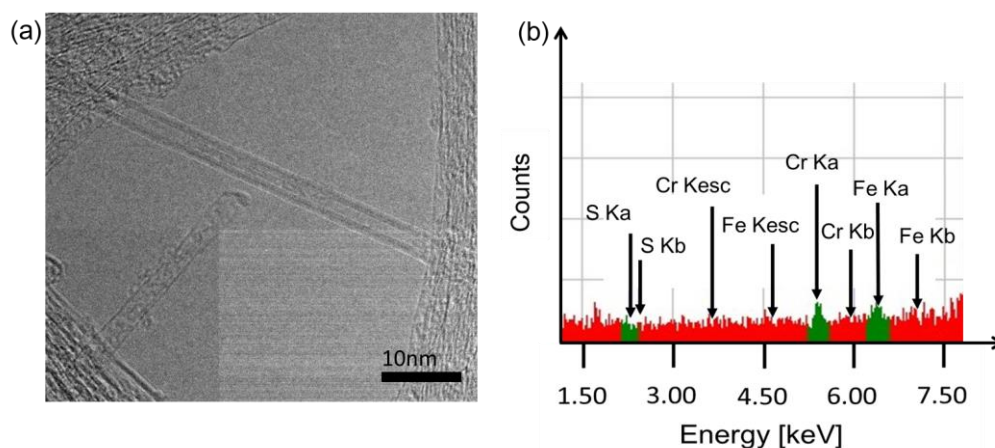


Fig.5-7 ワッシング後の FPhN 錯体内包 CNT 試料の (a) TEM 像と (b) EDX スペクトル。

#### 5-2-4 磁化測定

Raman 分光測定により RBM のピークシフトを確認し、FPhN 錯体の内包が見込まれる FPhN 錯体内包 CNT 試料で、磁化測定を行った。Fig.5-8 は、メタノールワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料の磁化モーメントの温度依存を測定したものである。FPhN 錯体由来の常磁性—反磁性転移は観測されず、低温にかけて磁化モーメントは正の値で上昇していくという、常磁性的な振る舞いを示した。この振る舞いは、メタノールワッシングにより構造が壊れてしまったチューブ外側に吸着した分子の寄与が大きいと考えられる。

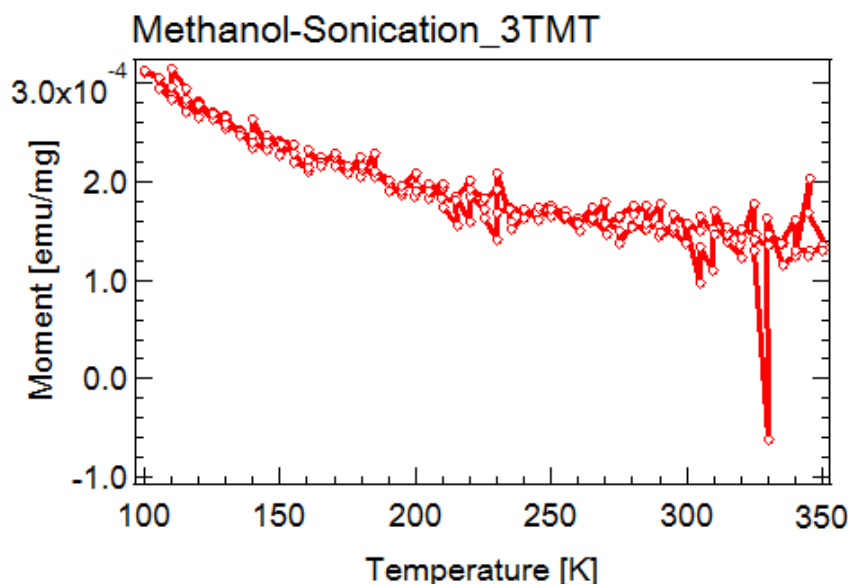


Fig.5-8 超音波法によるワッシング後の FPhN 錯体内包 CNT 試料を 3T 磁場印加下で測定した磁化モーメントの温度依存性。

超音波法による内包手法では、Raman 分光法測定により CNT 内部への内包量の向上が示唆された。しかし、ワッシング作業でも除去し切れないほど、チューブ外側に錯体分子が多量に吸着してしまうことが TEM 像により判明した。また、メタノールワッシングにより FPhN 錯体の分子構造が壊れている恐れがあり、磁化測定と元素分析では、その構造「の壊れた分子の寄与が大きい」ため、内包分子由来のシグナルを考察することに至っていない。

そこで、次節では直径の小さい CNT 試料を用いて、FPhN 錯体が内包されることのない条件にて同様の内包実験・測定を行うことで、チューブ外側の吸着分子について考察する。

### 5-3 ComoCAT による考察

ComoCAT (Sigma-Aldrich®, 704148) と呼ばれるコバルトとモリブデンを触媒金属として製造された直径 0.8nm 程の CNT 試料を用いて、1.1nm 程の大きさを持つ FPhN 錯体が内包されない環境下による実験を行った。

キャップの開口処理をしない CNT 試料に対して、超音波法の内包手法で FPhN 錯体の内包処理を行い、メタノールワッシング後の試料の解析を行い、チューブ外側の吸着分子について考察を試みた。

#### 5-3-1 Raman 分光法

直径 0.8nm の CNT 試料を、FPhN 錯体で満ちた 2-プロパノール溶媒にて、超音波処理して分散し、メタノールワッシング作業の試料を Raman 分光法により測定した。Fig.5-9 は得られた Raman スペクトルで、赤線がワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料、青線が CNT 元試料のものである。両試料の RBM のラマンシフトが同一であり、ピークシフトが無いことから、FPhN 錯体の内包が為されていないことが確実である。また、同測定結果から、チューブ外側の吸着分子が RBM へ寄与することはないことが示唆される。

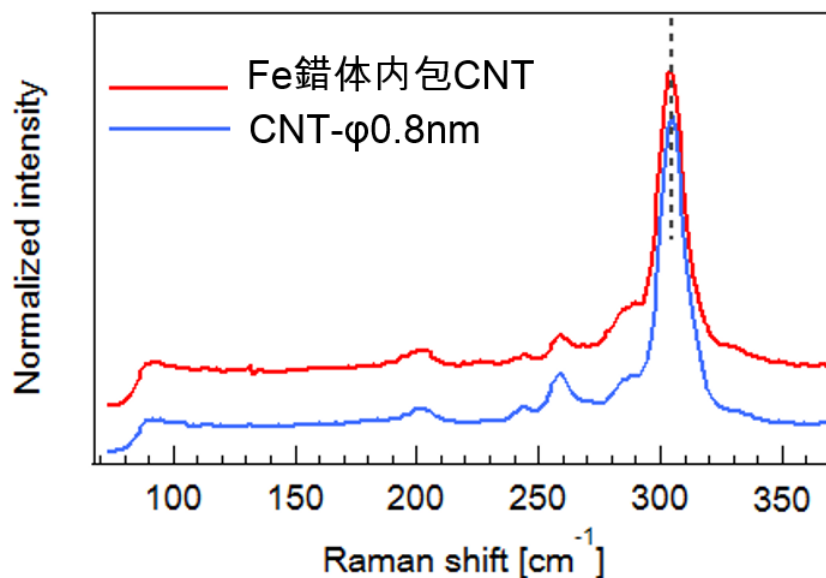


Fig.5-9 励起波長 488nm で測定した直径 0.8nm の CNT 試料の Raman スペクトル。  
赤線；ワッシング作業後の FPhN 錯体内包 CNT 試料、青線；CNT 元試料

### 5-3-2 EDX・TEMによる観察

チューブ内部空間に FPhN 錯体の内包がされていないことを Raman 分光法により明らかな CNT 試料を、メタノールに分散し、試料グリッドに滴下・乾燥させて TEM により観察した。Fig.5-10 は同試料の TEM 像である。この TEM 像からワッシング作業後の試料でも、チューブ外側に吸着した分子が取り除けていないことが観てわかる。また、チューブ内部に分子が存在しないことも確認できる。

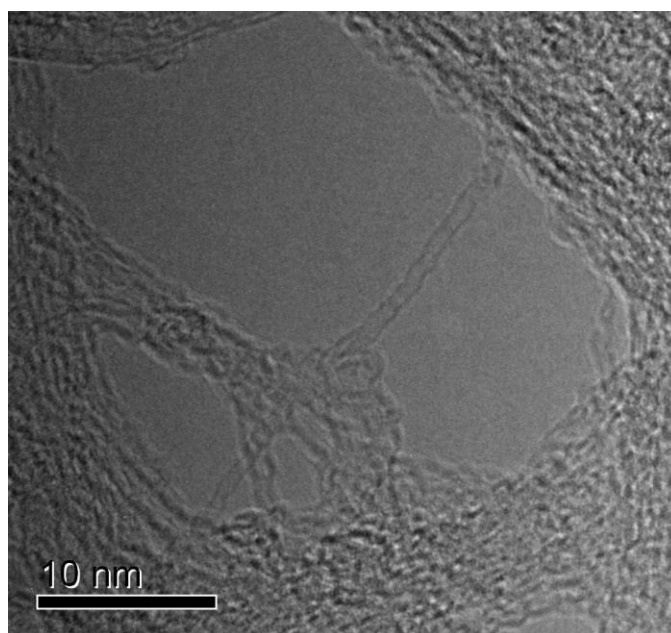


Fig.5-10 ワッシング後の FPhN 錯体がチューブ外側に吸着した CNT 試料 TEM 像。

Fig.5-11 (a) は、同様のワッシング後の FPhN 錯体がチューブ外側に吸着した CNT 試料の EDX スペクトルであり、FPhN 錯体由来とは異なる、Fe 原子と S 原子のシグナル強度比が観測された。Fig.5-11 (b) の CNT 元試料の EDX スペクトルと比較して、チューブ外側の吸着分子が原因であると考えられる。また、メタノールワッシングにより分子構造が壊れていることも示唆され、Fe 原子と S 原子のシグナル強度比が逆転して 2 : 1 であることから、チオシアン酸イオン ( $-NCS$ ) の結合が切れた可能性が考えられる。



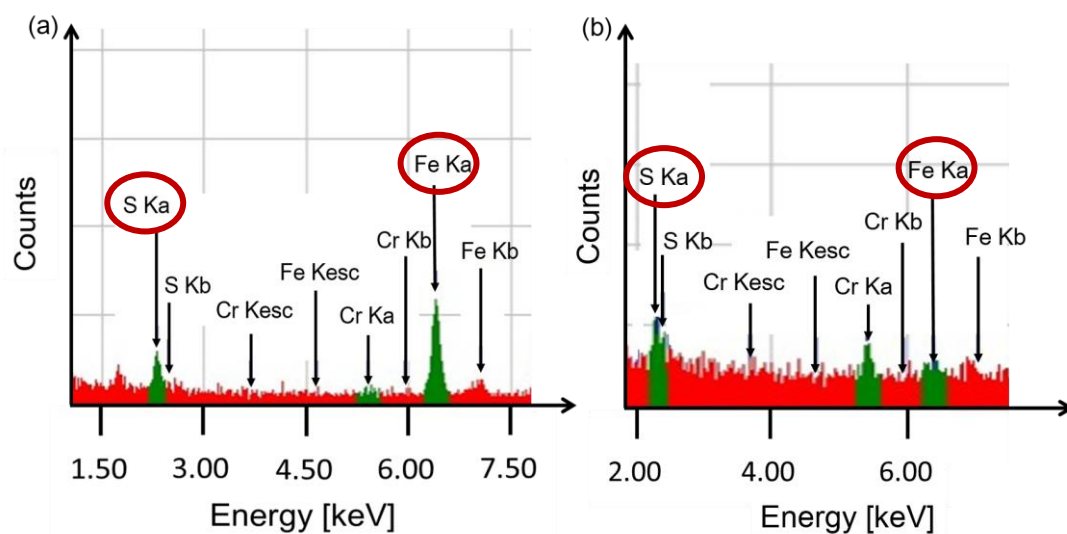


Fig.5-11 (a) ワッシング後の FPhN 錯体がチューブ外側に吸着した CNT 試料、  
(b) 直径 0.8nmCNT 元試料の EDX スペクトル。

### 5-3-3. 磁化測定

EDX による元素分析と同様に、FPhN 錯体がチューブ外側に吸着した CNT 試料の磁化

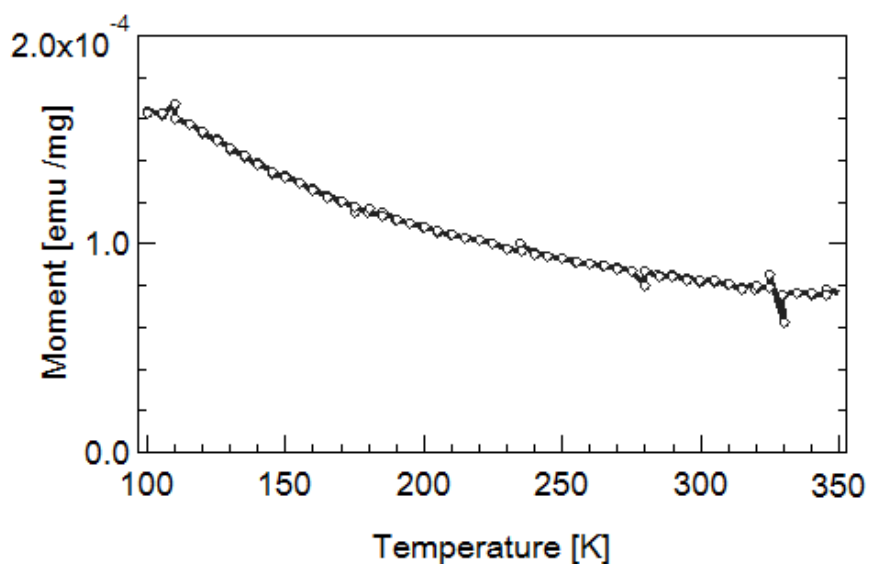


Fig.5-12 ワッシング後の FPhN 錯体がチューブ外側に吸着した CNT 試料を 3T 磁場  
印加下で測定した磁化モーメントの温度依存性。

測定を行った。Fig.5-12 は、同試料の磁化モーメントの温度依存から、CNT 元試料の磁化

モーメントを差し引いたものである。つまり、チューブ外側の吸着分子由来の磁化モーメントの温度依存であり、このような常磁性的な振る舞いが観測された。FPhN 錯体本来の常磁性―反磁性転移が観測されないことから、チューブ外側に吸着した FPhN 錯体は、分子構造が壊れていることが理解できる。また、この構造の壊れた分子が常磁性的な振る舞いに大きく寄与していることが考えられる。

## 第6章 研究まとめ

本研究の最終的な目的は、光誘起相転移が生じる SCO 錯体を、CNT 内部空間に内包し、従来に無い配列構造を形成させることで、新たな光誘起相転移現象を探索することにある。しかし、SCO 錯体をはじめ、光誘起相転移物質を CNT 内部に内包させた成功例はない。そのため、本研究は SCO 錯体である FPhN 錯体の物質合成、および CNT 内包条件の探索を行った。以下に、その研究結果をまとめる。

本研究では、光誘起相転移が可能な SCO 錯体である鉄フェナントロリン錯体  $\text{Fe(phen)}_2(\text{NCS})_2$  を論文に基づき、化学合成に成功し、熱誘起による SCO 転移を磁化測定により観測した[5][6]。また、内包複合系の磁化測定に必須である、CNT の精製を行うことで、CNT 由来の反磁性を観測、その方法を確立した。

さらに、昇華法・超音波法・リフラックス法による内包手法で、直径の異なる CNT 試料を用いた内包実験を行うことで、以下のことが結論づけられる。

Raman 分光法による RBM のラマンシフトに関する測定結果を Table.6-1 に示した。FPhN 錯体の分子サイズより小さい直径 0.8nm の CNT 試料で観測されなかった RBM のピークシフトが、直径 1.4nm, 2.0nm の CNT 試料で観測された。つまり、FPhN 錯体を昇華法・超音波法による内包に成功したと結論づけられる。

Table.6-1 Raman 分光法による RBM ピークシフト

RBM - shift	CNT $\Phi$ 1.4nm	$\Phi$ 2.0 nm	$\Phi$ 0.8nm
昇華法	○	○	—
超音波法	—	○ (外側吸着)	×

○ ; RBM のピークシフト有り、× ; RBM のピークシフト無し

しかし、現時点では、内包分子由来のみの磁性を正確に捉えることは未だにできてい

ない。EDX による元素分析の Fe 原子のシグナルに関する測定結果を Table.6-2 に示した。昇華法による内包処理した試料では、内包が為されているに関わらず、FPhN 錯体の昇華量が乏しいため、Fe 原子のシグナルの検出に至らなかった。

また、超音波法による内包処理では、チューブ外側に吸着した分子の寄与が大きいため、内包分子のシグナルの同定はできなかった。また、Fe 原子と S 原子のシグナル強度比が、FPhN 錯体の組成比とは異なるもので、メタノールによるワッシング作業で、分子構造が壊れていることが示唆された。対して、同じ溶媒を用いるリフラックス法の内包処方で得られた試料では、Fe 原子のシグナルは検出されず、外側に吸着する分子を減らすことに成功したが、同手法による内包は未だ確認できていない。

Table.6-2 EDX による元素分析から得られた Fe 原子シグナル

Fe - signal	CNT $\Phi$ 2.0nm	$\Phi$ 0.8nm
昇華法	$\Delta$ (検出限界未満)	—
超音波法	○	○
リフラックス法	×	—

○ ; Fe 原子のシグナル有り、× ; Fe 原子のシグナル無し

本研究で用いた FPhN 錯体では、昇華法では内包量の少ない点、また超音波法では CNT 外側の吸着分子が多い点が課題となった。

今後の光誘起相転移物質の CNT への内包研究は、CNT 外側への分子吸着が少ないことが見込める内包手法として、昇華法が適していると考えられる。そこで、昇華法で内包量を多くすることが出来る、昇華量の多い、高温でも安定した光誘起相転移物質を用いて進めていく必要がある。

## 参考文献

- [1] K. Nasu ed. “Photoinduced Phase Transitions” (World Scientific, Singapore, 2004)
- [2] P. Gutlich, Ana B. Gaspar and Y.Garcia Brilstein *Journal of Organic Chemistry* 2013, 9, 342-391
- [3] S. Iijima *Nature* 354 56-58 (1991)
- [4] H. Kyakuno, K.Matsuda, H.Yahiro, T. Fukuoka, Y.Miyata, K.Yanagi, Y.Maniwa, H.Kataura, T. Saito, M.Yumura, S.Iijima., *J. Phys. Soc. Jpn.* 79, 083802 (2010)
- [5] Ellingsworth, Edward C. et al., *RSC Advances*, 3, 3745 (2013)
- [6] Tsuchiya, N. et al, *Solid State Communication* 99, 8, 525-529 (1996)
- [7] S. Koshihara, Y. Tokura, T. Takeda and T. Koda: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1148
- [8] T. Tayagaki and K. Tanaka: *Phys. Rev. B* 69, (2004) 064104
- [9] Y. Okimoto, X. Peng, M. Tamura, T. Morita, K. Onda, T. Ishikawa, S. Koshihara, N. Todoroki, T. Kyomen, and M. Itoh, *Physical Review Letters* 103, 027402 (2009)
- [10] 齋藤理一郎、篠原久典,『カーボンナノチューブの基礎と応用』, 株式会社培風館(2004)
- [11] Bandow, S.; Takizawa, M.; Hirahara, K.; Yudasaka, M.; Iijima, S., *Chem. Phys. Lett.* 2001, 337, 48-54. / Bandow et al., *CPL* 347, 23 (2001)
- [12] Z. Liu, K. Yanagi, K. Suenaga, H. Kataura, S. Iijima, *Nature Nanotechnology* 2, 422-425 (2007)
- [13] H. Kyakuno et al., *J. Phys. Soc. Jpn* 79, 083802(1-4) (Aug.2010)
- [14] M. Kawai et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (23), 9545–9548
- [15] Okada, *CPL* 438, 59 (2007)
- [16] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Adv.Mater.*18, 437-441 (2006)
- [17] Hidetsugu Shiozawa et al., *Adv.Mater.*20, 1443-1449 (2008)

・その他参考にした文献

- [18] 山内清語、野崎浩一,『配位化合物の電子状態と光物理』, 三共出版(2010)
- [19] 岩井伸一郎 『超高速分光と光誘起相転移』, 朝倉書店(2014)
- [20] 腰原伸也、TADEUSZ M.LUTY,『光誘起構造相転移』, 共立出版 (2016)
- [21] Marianna V. Kharlamova, *Progress in Materials Science* 77 (2016) 125–211
- [22] 守屋 理恵子 首都大学東京 修士論文(2012)
- [23] 河合 将利 首都大学東京 修士論文(2012)
- [24] 大島 侑己 首都大学東京 修士論文(2012)

## 謝辞

私が本修士論文の研究にあたって、様々な方にご丁寧な御指導・御鞭撻を賜りました。

柳和宏先生には、三年間、とても親身に御指導いただきました。テーマ設定や実験方針、また発表スライドのアドバイスなど、研究・実験に関する細かいところまで、ご教授いただきました。また、先生の研究への熱い想いを直に感じ、実験への真摯な姿勢を拝見し、先生を目標に、私自身の研究にも必死に取り組むことができたのだと思っています。見識の浅い自分を、御丁寧に御指導いただき、とても感謝しています。先生のとっておきの研究テーマをいただいたのに、論文執筆へと研究を発展させることができず、申し訳なく思います。今回は、ナノチューブ内での光誘起相転移の実現に至りませんでした。いつの日か先生が成し遂げる日を願っております。社会人になって、お手伝いできることがあれば、尽力させていただきます。大変お世話になりました。

蓬田先生とは、1年間という短い間でしたが、多くのことを学ばせていただきました。ご自身の研究への細かい気配りとこだわりを拝見し、私自身の知識不足を省みることが多々あり、その度に勉強させていただきました。また、深夜遅くまで学生居室に残り、ご自身の研究でお忙しい中でも細かい気配りをしていただき、研究に集中することができました。

分子物質化学専攻の兒玉先生には、NMR 測定するとき、ご丁寧な御指導いただきました。無知な私に対して、とても親切に実験についてご説明くださいました。

河合英輝さんは、3年間研究生活を共にして、研究面では相談に乗っていただき、また、私生活の方でも仲良くさせていただきました。身近に研究に熱心な先輩がいて、多くの刺激を受けました。

野崎純司さんには、光学実験のとき、機器の使い方を教えていただき、また社会人生活についてもお話を伺ったり、とても頼りになる存在でした。

ナノ物性研究室や電子物性研究室の先輩・同期の皆様にも、大変お世話になりました。実験や勉強から就職活動に関して、幅広くご相談いただき、とても感謝しています。学生生活でも、楽しい時間を一緒にできたことは、私の思い出です。

そして、表界面光物性研究室を卒業された先輩方、同期、後輩には大変お世話になりました。先輩方には様々な面でアドバイスしていただきました。また、同期とは苦難を共にし、切磋琢磨して研究に取り組むことができました。後輩方には、私自身余裕がなく、指導が行き届きませんでした。が、親身に接してくれてとても嬉しかったです。

最後になりますが、表界面光物性研究室での三年間で、大いに成長することができたと思います。本研究室に配属になって、本当に良かったと思います。

とてもお世話になりました。ありがとうございました。