

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19685013

研究課題名（和文） ジアリアルエテン—金属微粒子複合系での電導性光スイッチング

研究課題名（英文） Photoswitching of Conductance in Diarylethene-Metal Nanoparticles Hybrid System

研究代表者

松田 建児 (MATSUDA KENJI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：80262145

研究成果の概要（和文）：ギャップ間隔 $5\ \mu\text{m}$ の金のくし型電極上にベンゾチオフェンジアリアルエテン—金属微粒子ネットワーク構造を構築した。紫外光を照射すると、コンダクタンスが上昇し、可視光を照射するとコンダクタンスが減少する様子が確認され、25 倍の完全に可逆な光によるコンダクタンスの変化が観測された。チオフェン環の 2 位でエテン部位と結合したジアリアルエテンでは、スイッチング方向の逆転が確認された。

研究成果の概要（英文）：The networks composed of photochromic diarylethene dithiols and gold nanoparticles were prepared, and the photochemical reactivity and photoswitching of the conductance were studied. The networks showed a completely reversible photoswitching of the conductance according to the photochromic reactions of the diarylethene units. The switching behavior is attributed to the change of the π -conjugation length of the molecule. Because of the high switching ratio and good reversibility this switching system opens up the possibility of sophisticated molecular electric circuits.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2008年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
総計	19,400,000	5,820,000	25,220,000

研究分野：物理有機化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：分子素子、光スイッチ、金微粒子、電導性、フォトクロミズム

1. 研究開始当初の背景

環状 $6\ \pi$ 電子系の光による閉環／開環反応は、Woodward-Hoffmann 則に従って進行するペリ環状反応として古くから理論的考察がなされてきた興味深い反応である。また、この反応は、フルギド、ジアリアルエテンなどのフォトクロミック分子の心臓部に使われるなど、光機能性材料としても有望視されている。我々はこの反応系の π 共役系のトポロジーの組み換え部分に着目し、ラジカルスピント間磁氣的相互作用がフォトクロミック

ジアリアルエテンの光反応によって、2桁以上もスイッチングするという、将来性豊かな新しい機能を報告してきた。開環体では π 共役が中心のエテン部分で切れているトポロジーを取るのに対して、閉環体では π 共役が分子全体に広がっているという違いが、大きなスイッチングの原因である。この ON-OFF 現象は、 π 系のトポロジーに基づくものであるために、磁氣的相互作用だけでなく、電子伝達にも当てはまる普遍的な現象であろうと考えられる。

また近年、シリコン半導体の微細加工技術の限界が指摘される中、分子そのものの電子的特性をトランジスタやスイッチといった、電気回路の素子に利用し、電気信号の制御を行おうとする、「分子エレクトロニクス」という分野の研究が活発に始まっている。そこで磁氣的相互作用の研究で明らかとなったジアリールエテンの高い光スイッチング特性を実際に分子エレクトロニクス分野に応用することを考え、微小ギャップ櫛型電極を用いた、ジアリールエテン—金微粒子—櫛型電極複合系のアプローチを取り、分子を流れる電流の光スイッチングを目指すことを着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ジアリールエテンを流れる電流スイッチング機能を実現し、単一分子デバイスへの可能性を示すことである。具体的には、ジアリールエテン分子と金微粒子を用いてネットワーク構造を作成し、微小ギャップを持つ電極上に配置し、光を用いて閉環／開環反応を起こさせ、電流をスイッチさせようとするアイデアである。分子の種類を変えることにより、多種多様な光による電導変化を起こすことが出来ると考えられる。電極間に存在する分子の数が少ないとスイッチングの際に一分子ごとの反応が識別できる階段状の電流ステップが観測できることが期待され、スイッチングの「デジタル化」が実現できることになる。電極間に存在する分子の数は電極間距離に依存するので、この系の「デジタル性」を向上させるためには、出来るだけ狭いギャップの電極を用いて、電極間の分子数を少なくする必要がある。

3. 研究の方法

フォトクロミック反応性の高く、かつ π 共役系に直接金微粒子を結合できる分子を得るための分子改良を行う。たとえば、チオール基のベンゼン環への置換位置は現在パラとなっているが、これをメタやオルトに変えることによって反応性が上がる可能性がある。また、チオールが直接ベンゼン環に結合したチオフェノールは、酸化されやすく、ジスルフィドとなってしまう。これを避けるために、トリメチルシリルエチル基でチオフェノール部分を保護しておき、金微粒子と結合させる直前で脱保護を行う方法を開発した。より純度よくチオフェノールを得る方法についても検討を行う。

磁性の研究で明らかとなった ON、OFF 逆転系への応用を目指す。具体的には、逆さ型ジアリールエテンや、オリゴチオフェンの π 共役結合／切断反応を用いる。いずれの場合にも紫外光照射における効果は、先に述べたものと逆になる。電導性が磁性と同じように逆

転すると、本測定によって確かに分子の π 共役系の組み換えが電導性に関与していることを証明することになり、非常に広い範囲の展開に結びつく。

市販のギャップ間隔 5 μm の櫛型電極を用いて、まず検討を行うが、ナノギャップ電極の改良にも力を入れる。小さいギャップを持った微小電極の作成には電子線描画装置を用いてナノギャップ電極を作成する。

合成されたジアリールエテン—金微粒子複合系において、その電流スイッチングの効率（開環体時の電流と閉環体時の電流の比）が出来るだけ大きくなるように、光の照射波長、ナノ粒子とスイッチ分子の割合の最適化を検討する。

4. 研究成果

貴金属上における有機分子の励起状態は表面プラズモン共鳴により容易にクエンチされてしまうと考えられている。そのため、まず金ナノ粒子、銀ナノ粒子表面上におけるジアリールエテンのフォトクロミック特性に関して評価を行った。合成したジアリールエテン被覆金ナノ粒子、銀ナノ粒子は可逆なフォトクロミズムを示すことが明らかとなった。これは金属表面へのクエンチの経路と比較して、ジアリールエテンのフォトクロミズムが速いためであると考えられる。

共役系の分子が非共役系の分子と比べ、コンダクタンスが高いことを考慮に入れると、励起状態のクエンチが予想されるものの、硫黄原子は π 共役系に直接結合している必要がある。従って、ジアリールエテンジチオフェノール分子を設計、および合成した。導入された2つのチオフェノール基により金ナノ粒子を架橋し、電極間に電導に寄与する経路を作ることができる。モノチオールを被覆層に持つ金ナノ粒子を合成し、 π 共役系を直接結合させた効果に関して検討した。また、リファレンスとして光反応性を持たないジチオフェノールに関しても合成を行った。

作成したネットワークは固体状態において、フォトクロミズム由来の可逆な変化を示した。差吸収スペクトルより、閉環体の吸収極大波長は、金ナノ粒子に被覆されていないフリーなものの吸収極大と比較して長波長シフトしていることが示され、閉環体の電子状態が金によって摂動を受けていることが示唆された。モノチオールから合成された金ナノ粒子も同様にフォトクロミズムを示したが、アルキル基を持つものと比較するとその反応性は減少していた。酢酸エチル中における吸収極大波長も同様に長波長シフトしていることが明らかとなった。

ギャップ間隔 5 μm の金のくし型電極上にネットワーク構造を構築した。このネットワークは tetraoctylammonium bromide

(TOAB) により被覆された金ナノ粒子と、直前に調整した溶液を電極上で混合することにより、電極上で配位子交換反応を進行させ、架橋させることにより調製した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により、用いた金ナノ粒子の粒形は 3.6 ± 0.7 nm であること、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、電極間にジアリールエテン・金ナノ粒子のネットワークが存在していることを確認した。

紫外光、および可視光を照射した際の電導性の変化を測定した。紫外光を照射すると、コンダクタンスが上昇し、可視光を照射するとコンダクタンスが減少する様子が確認されたが、開環反応の強いクエンチの効果のため、可視光照射において完全に元の状態に戻ることはなかった。

完全に可逆なシステムの構築を目指して、開環反応量子収率の大きいベンゾチオフェン型のジアリールエテンをスイッチ部分に用いたジチオフェノール分子を合成し、金微粒子でネットワークを作成し、くし型電極でコンダクタンスの光応答について検討した。その結果、25 倍の完全に可逆な光によるコンダクタンスの変化が観測された。

チオフェン環の 2 位でエテン部位と結合したジアリールエテンでは、開環体で π 共役が繋がっており、閉環すると π 共役が切れるという、従来のジアリールエテンとはスイッチングの方向が逆転する興味深い性質が予測される。そこでチオフェン環のエテン部分への結合位置を変えたジアリールエテンジチオフェノールを合成し、金微粒子ネットワークのコンダクタンスの光応答を検討した。その結果、電極上での閉環反応は観測されなかったが、開環反応に伴うコンダクタンスの増加が観測され、スイッチング方向の逆転が確認された。この場合でも閉環体が着色している、HOMO-LUMO ギャップは閉環体の方が小さいと考えられるので、コンダクタンスと分子軌道のトポロジーの関係の重要性を示す結果である。

次に、ギャップ間隔 10nm のナノギャップ電極に関して検討した。ナノギャップは、エレクトロマイグレーション法により作製し、ジアリールエテンと平均粒径 4nm の金ナノ粒子によって架橋した。12K においてその電導特性を評価すると、クーロンブロッケード現象を示し、金ナノ粒子がクーロンアイランドとして機能していることが明らかとなった。続いて光応答性に関して評価したところ、紫外光照射によって電流値が不連続にジャンプする様子が確認された。光照射前後における電流電圧曲線の測定の結果、光照射における不連続な電流値のジャンプは、クーロンアイランドのポテンシャルのデジタルなシフトに由来していることが明らかとなった。

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 6 件)

①M. Ikeda, N. Tanifuji, H. Yamaguchi, M. Irie, K. Matsuda

"Photoswitching of Conductance of Diarylethene-Au Nanoparticle Network"
Chem. Commun. **2007**, 1355-1357. (査読有)

②T. Sakano, H. Yamaguchi, N. Tanifuji, M. Irie, K. Matsuda

"Percolation-type Photoswitching Behavior in Conductance of Diarylethene-Silver Nanoparticle Network"
Chem. Lett. **2008**, *37*, 634-635. (査読有)

③K. Matsuda, H. Yamaguchi, T. Sakano, M. Ikeda, N. Tanifuji, M. Irie

"Conductance Photoswitching of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network Induced by Photochromic Reaction"
J. Phys. Chem. C **2008**, *112*, 17005-17010. (査読有)

④H. Yamaguchi, K. Matsuda

"Photo- and Electrochromic Switching of Diarylethene-Gold Nanoparticle Network on Interdigitated Electrodes"
Chem. Lett. **2009**, *38*, 946-947. (査読有)

⑤H. Yamaguchi, T. Terui, Y. Noguchi, R. Ueda, K. Nasu, A. Otomo, K. Matsuda

"A Photoresponsive Single Electron Transistor Prepared from Oligothiophene Molecules and Gold Nanoparticles in a Nanogap Electrode"
Appl. Phys. Lett. **2010**, *96*, 103117. (査読有)

⑥K. Higashiguchi, K. Yumoto, K. Matsuda

"Evaluation of the β Value of the Phenylene Unit by Probing Exchange Interaction between Two Nitroxides"
Org. Lett. **2010**, *12*, 5284-5286. (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

①K. Matsuda

"Photochromic Diarylethene as an Information Processing Unit: Magnetic and Electric Switching"

The 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12)

Awaji Island, Japan, July 24, 2007

②K. Matsuda

"Photoswitching of Conductance of Diarylethene-Au Nanoparticle Network"

12th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (MMC-12)

Fukuoka, Japan, August 29, 2007

〔図書〕（計3件）

①東口顕士、松田建児

“有機機能分子と光分子エレクトロニクス”
ケミカルエンジニアリング, 2009, 54,
13-17.

②松田建児、山口英裕、谷藤尚貴

“情報伝達ユニットとしてのフォトクロミ
ックジアリールエテン”
機能材料, 2008, 28, 30-37.

③松田建児

“スピン交換相互作用の光スイッチング”
電子スピンスイエンズ, 2010, 8, 86-91.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 建児 (MATSUDA KENJI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

(2007年4月～2008年5月)

京都大学・大学院工学研究科・教授

(2008年6月～2011年3月)

研究者番号：80262145